This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

**Usage guidelines**

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

**About Google Book Search**

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

**Über dieses Buch**

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

**Nutzungsrichtlinien**

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

**Über Google Buchsuche**

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

COUNTWAY LIBRARY
HC 218K Y

# PRAKTIKUM
## DER
# HARNANALYSE
## VON
## Mr. EM. SENFT

WIEN
Verlag von Josef Šafář

7. N. 90

BOSTON MEDICAL LIBRARY

PURCHASED FROM THE INCOME OF THE

OLIVER F. WADSWORTH FUND

Medicinischer Verlag von Josef Šafář in Wien.

# Taschenbuch

für

# praktische Untersuchungen

der wichtigsten

## Nahrungs- und Genußmittel.

**Nach den von Herrn k. u. k. General-Stabsarzt Prof. Dr. Fl. Kratschmer in der militärärztlichen Applikationsschule gehaltenen Vorträgen**

zusammengestellt von

**Mr. E. Senft,**

k. u. k. Militär-Medik.-Offizial.

1903. — Preis M. 1.80 = K 2.—, eleg. gebunden mit Notizpapier und Schreibtafel M. 2.70 = K 3.—.

---

# Anleitung

zur

# Durchführung bakteriologischer Untersuchungen

für

## klinisch-diagnostische und hygienische Zwecke.

Von

**Stabsarzt Dr. Ludwig Kamen,**

Vorstand des bakteriologischen Laboratoriums des k. u. k. Militär-Sanitäts-Komitees und Lehrer an der militärärztlichen Applikationsschule in Wien.

Mit 118 Figuren im Texte und 76 Photogrammen auf 12 Tafeln.

1903. — Preis M. 8.40 = K 10.—, eleg. gebunden M. 9.60 = K 11.40.

---

Die Thompson'sche

# Zwei-Gläser-Harnprobe

## und ihre diagnostische Verwertung.

Schematisch dargestellt von

**Dr. Richard Hofmeister** in Karlsbad in B.

Preis 70 Pf. = 80 h.

In demselben Verlage erschien:

## Mikroskopische und mikrochemische

# Untersuchung der Harnsedimente.

---

Von

**Prof. Dr. Fl. Kratschmer,**

k. u. k. Generalstabsarzt,

und

**Mag. pharm. Em. Senft,**

k. u. k. Militär-Medik.-Offizial.

Mit 13 Tafeln in Farbendruck.

Kl.-4°. Preis elegant gebunden M. 7.50 = K 9.—.

„Das vorliegende, von der Verlagshandlung sehr hübsch und solid ausgestattete Werk ist zweifellos geeignet, in der einschlägigen Literatur eine Lücke auszufüllen. Es vereinigt in sich die Vorzüge eines kurzen, trotzdem aber vollkommen ausreichenden und verläßlichen Hilfsbuches für den praktischen Harnanalytiker, der, besonders wenn er Anfänger auf diesem Gebiete ist, in allen Fällen mikroskopischer und mikrochemischer Harnuntersuchung, ruhig und mit vollem Vertrauen das Werkchen zu Rate ziehen kann. Im textlichen Teile des Buches behandeln die Verfasser kurz und bündig die Harnsedimente im allgemeinen, sowie deren Untersuchung und Behandlung zur Herstellung von Dauerpräparaten, dann folgt die Aufzählung der notwendigen Reagentien und Utensilien und schließlich die spezielle Behandlung der Sedimente, wobei gleichzeitig auf die beigegebenen 13 in Farbendruck ausgezeichnet ausgeführten Tafeln hingewiesen wird. Die Tafeln selbst sind auf chromolithographischem Wege ausgeführt und lassen in ihrer Zeichnung und Ausführung in keiner Richtung etwas zu wünschen übrig. . . . . Wir haben es hier tatsächlich mit einem Hilfsbuche zu tun, welches die vollste Anerkennung verdient und jedem Harnanalytiker und allen Jenen, die es werden wollen, wärmstens empfohlen zu werden verdient." (*Zeitschrift des allgemeinen österreichischen Apotheker-Vereines.*)

„Wer sich mit Harnanalyse befaßt, weiß, daß neben dem Reagensglase das Mikroskop eine hochwichtige Rolle spielt. Dem Anfänger sind nun die mancherlei Formen, die sich ihm auf dem Objektglase darbieten, ebensoviele Rätsel, zumal die Natur sich nicht immer an starre Formen bindet, sondern auch hierin dem „varietas delectat" huldigt. Aber bei näherem Eindringen in das Chaos wird auch der weniger Geübte bald finden, daß ihm immer wieder gewisse typische Formen begegnen, die, losgelöst von dem Beiwerk organischer Zufälligkeiten, sich leicht ausdeuten lassen. Hiezu beizutragen, ist der Zweck dieses Buches. Den kurz und bündig gehaltenen erklärenden Text begleiten 13 Tafeln in Farbendruck, die in ihrer klaren, trefflichen Ausführung über alle möglichen Erscheinungen im Harn Auskunft erteilen: Harnsäure und Urate, Oxalate und Phosphate, Hippursäure, Cystin, Farbstoffe, Epithelien, Erythrocyten, Leukocyten, Eiter, Zylinder, Spermazotoiden, Mikroorganismen, Parasiten und zufällige Verunreinigungen, wie Gespinstfasern u. s w. ziehen an unserem Auge vorüber; jedem Körper wissen die Verfasser seinen Steckbrief anzuhängen. Die klare Darstellung wird namentlich jüngeren Fachgenossen, auf welche die Vielheit undefinierbarer Erscheinungen anfänglich leicht als Abschreckungsmittel wirkt, nützlich werden und sie gleichsam spielend in eine Wissenschaft einweihen, die schon um ihrer selbst willen gerade in Apotheken gepflegt zu werden verdient." (*Süddeutsche Apotheker-Zeitung.*)

„Das vorliegende Werk gehört zu dem Besten, was auf diesem Gebiete in der Literatur geleistet wurde. . . . Ein großer Vorzug ist auch die ganz außerordentliche Kürze und Präzision des Textes, die schön kolorierten, groß und deutlich ausgeführten Tafeln. . . . Wir können jeden Pharmazeuten, der sich mit Harnanalysen befassen will, das vorliegende Buch als ein höchst wertvolles und willkommenes Hand- und Vergleichsbuch nur wärmstens empfehlen." (*Pharmaceutische Post.*)

„Les auteurs ont fait de cette monographie un ouvrage simple et concis, facile à consulter par les chercheurs. Le texte est limité à 42 pages. La plus grande partie et la plus intéressante du volume est consacrée à de magnifiques planches coloriées et à leurs légendes explicatives. Les auteurs ont compris qu'en pareille matière, pour faire oeuvre utile, il faut moins parler à l'esprit que frapper la vue; aussi ont-ils consacré tous leurs soins à l'exécution des gravures; ils ont eu souci de reproduire avec une minutieuse exactitude les particules qui constituent les dépôts urinaires, en figurant à la fois leurs teintes et leurs formes caractéristiques." (*Annales de Pharmacie.*)

# Praktikum

der

# HARNANALYSE.

**Kurze Anleitung zur Untersuchung des Harnes**

nebst den

**bei der Harnanalyse angewandten chemisch-physikalischen Methoden.**

Von

**Mr. Eman. Senft,**

k. u. k. Militär-Medikamenten-Offizial.

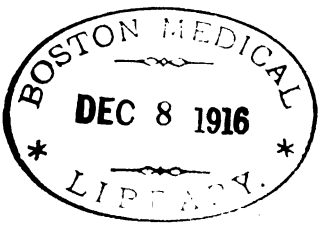
Mit 45 Abbildungen im Texte und zwei Tafeln.

WIEN.

VERLAG VON JOSEF ŠAFÁŘ.

1903.

BOSTON MEDICAL
DEC 8 1916
LIBRARY.



Alle Rechte vorbehalten.

14049 Feb. 10

Seinem hochverehrten Lehrer,

Herrn

k. u. k. Generalstabsarzt

# Prof. Dr. Florian Kratschmer,

Ritter des Ordens der eisernen Krone, Ritter des Franz Josefs-Ordens,
Kommandant der k. u. k. militärärztlichen Applikationsschule,
Präses des k. u. k. Militär-Sanitäts-Komitees, Obersanitätsrat etc.,

in Dankbarkeit gewidmet

vom

Verfasser.

# Inhalt.

## I. Teil.

**Chemisch-physikalische Methoden und die nötigen Apparate, welche bei der Harnanalyse in Betracht kommen.**


Seite

Vorwort . . . . . 12
§ 1. Abdampfen . . . . . 13
§ 2. Flammen und Brenner . . . . . 13
§ 3. Wasserbad . . . . . 15
§ 4. Destillieren . . . . . 16
§ 5. Destillation mit Wasserdampf . . . . . 17
§ 6. Fällungen, Dekantieren und Filtrieren . . . . . 18
*a)* Filter . . . . . 19
*b)* Trichter . . . . . 19
§ 7. Auswaschen der Niederschläge am Filter . . . . . 20
§ 8. Absaugen . . . . . 21
§ 9. Trocknen der abfiltrierten Niederschläge . . . . . 23
§ 10. Trockenkasten . . . . . 23
§ 11. Veraschen und Glühen . . . . . 24
§ 12. Gebläse . . . . . 24
§ 13. Exsikkatoren . . . . . 25
§ 14. Behandlung der Platingefäße . . . . . 25
§ 15. Analytische Wage . . . . . 26
*a)* Wägegläschen . . . . . 27
§ 16. Gewichtskonstanz . . . . . 27
§ 17. Ausschütteln und Trennung der Flüssigkeiten . . . . . 28
§ 18. Extraktionsapparat nach Soxhlet . . . . . 29
§ 19. Klären und Entfärben des Harnes . . . . . 30
§ 20. Bestimmung des spezifischen Gewichtes . . . . . 31
§ 21. Spektroskopische Untersuchung . . . . . 31
§ 22. Polarimetrische Untersuchung . . . . . 33
§ 23. Gewichtsanalyse . . . . . 36
§ 24. Maßanalyse . . . . . 36

Seite

§ 25. Die zur Maßanalyse nötigen Apparate . . . . . 38
*a)* Meßkolben . . . . . 38
*b)* Meßzylinder . . . . . 38
*c)* Pipetten . . . . . 39
*d)* Büretten . . . . . 39
§ 26. Maßflüssigkeiten . . . . . 41
§ 27. Titrierung . . . . . 41
§ 28. Indikatoren . . . . . 42
*a)* Lackmustinktur . . . . . 42
*b)* Cochenilletinktur . . . . . 43
*c)* Phenolpthalein . . . . . 43
§ 29. Die maßanalytischen Methoden . . . . . 43
§ 30. Azidimetrie und Alkalimetrie (Sättigungsmethoden) . . . . . 43
*a)* Normal- und $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge . . . . . 44
*b)* Normal- und $^1/_{10}$-Normal-Schwefelsäure . . . . . 45
*c)* Normal- und $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure . . . . . 45
§ 31. Fällungsmethoden . . . . . 46
*a)* $^1/_{10}$-Normal-Silbernitratlösung . . . . . 46
*b)* $^1/_{10}$-Normal-Rhodanammoniumlösung . . . . . 46
*c)* Fehling'sche Lösung . . . . . 47
*d)* Urannitratlösung, 1 $cm^3$ = 1 $mg$ $P_2O_5$ . . . . . 48
§ 32. Jodometrische Methoden . . . . . 49
*a)* $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung . . . . . 50
*b)* $^1/_{10}$-Normal-Thiosulfatlösung . . . . . 50
§ 33. Oxydationsmethode . . . . . 51
*a)* $^1/_{10}$-Normal-Oxalsäurelösung . . . . . 51

## II. Spezieller Teil.

§ 34. Harn und Harnanalyse . . . . . 53
§ 35. Veränderungen, welche der Harn erleidet . . . . . 54
§ 36. Verhütung der Zersetzung des Harnes . . . . . 55
§ 37. Menge . . . . . 55
§ 38. Farbe . . . . . 56
§ 39. Durchsichtigkeit . . . . . 58
§ 40. Konsistenz . . . . . 59
§ 41. Geruch . . . . . 59
§ 42. Geschmack . . . . . 59
§ 43. Reaktion . . . . . 60
§ 44. Spezifisches Gewicht und feste Bestandteile . . . . . 61
*a)* Bestimmung mit Pyknometer . . . . . 62
*b)* Bestimmung mit Urometer . . . . . 63
§ 45. Bestandteile des Harnes . . . . . 64

## Anorganische Bestandteile des Harnes.

Seite

§ 46. Ammoniak . . . . . 66
*a)* Qualitativer Nachweis . . . . . 67
*b)* Quantitativer Nachweis . . . . . 67
α) Methode nach Schloessing-Neubauer . . . . . 67
β) Methode nach Wurster . . . . . 68
§ 47. Kalk und Magnesia . . . . . 69
*a)* Bestimmung des Kalkes . . . . . 70
*b)* Bestimmung der Magnesia . . . . . 71
§ 48. Salzsäure und Chlornatrium . . . . . 71
*a)* Qualitativer Nachweis . . . . . 72
*b)* Quantitative Bestimmung . . . . . 72
α) Methode nach Mohr . . . . . 72
β) Methode nach Volhard . . . . . 73
§ 49. Natrium . . . . . 75
§ 50. Kalium . . . . . 75
§ 51. Schwefelsäure . . . . . 75
*a)* Qualitativer Nachweis . . . . . 76
*b)* Quantitativer Nachweis . . . . . 76
α) Bestimmung der Gesamt-Schwefelsäure . . . . . 76
β) Bestimmung der Sulfat-Schwefelsäure . . . . . 77
§ 52. Schwefelwasserstoff . . . . . 77
*a)* Qualitativer Nachweis . . . . . 78
§ 53. Phosporsäure . . . . . 78
*a)* Qualitativer Nachweis . . . . . 79
*b)* Quantitativer Nachweis der Gesamt-Phosphorsäure . . . . . 79
*c)* Trennung der Erdphosphate von Alkaliphosphaten . . . . . 80
§ 54. Salpetersäure-Anhydrid und Salpetrigsäure-Anhydrid . . . . . 81
*a)* Qualitativer Nachweis der Salpetersäure . . . . . 81
*b)* Qualitativer Nachweis von salpetriger Säure . . . . . 81

## Organische Bestandteile des Harnes.

§ 55. Aceton . . . . . 82
*a)* Qualitativer Nachweis . . . . . 82
α) Probe von Legal . . . . . 82
β) Probe von Penzoldt . . . . . 83
γ) Lieben'sche Jodoformprobe . . . . . 83
*b)* Quantitativer Nachweis . . . . . 83
§ 56. Acetessigsäure . . . . . 85
*a)* Qualitativer Nachweis . . . . . 85
α) Gerhardt'sche Probe . . . . . 85

Seite

§ 57. β-Oxybuttersäure . . . . . 86
*a)* Qualitativer Nachweis . . . . . 86

§ 58. Flüchtige Fettsäuren . . . . . 86
*a)* Quantitative Bestimmung . . . . . 87

§ 59. Fett . . . . . 87
*a)* Qualitativer Nachweis . . . . . 87
*b)* Quantitativer Nachweis . . . . . 87

§ 60. Cystin . . . . . 88

§ 61. Leucin und Tyrosin . . . . . 88

§ 62. Harnstoff . . . . . 88
*a)* Qualitativer Nachweis . . . . . 88
*b)* Quantitativer Nachweis . . . . . 89

§ 63. Kreatinin . . . . . 91
*a)* Qualitativer Nachweis . . . . . 91
α) Weyl'sche Reaktion . . . . . 91
β) Jaffe'sche Reaktion . . . . . 91
γ) Pikrinsaures Kreatinin-Kali . . . . . 91
δ) Kreatinin-Chlorzink . . . . . 91

§ 64. Oxalsäure . . . . . 92
*a)* Quantitativer Nachweis . . . . . 92

§ 65. Harnsäure . . . . . 93
*a)* Qualitativer Nachweis . . . . . 94
α) Murexidprobe . . . . . 94
*b)* Quantitativer Nachweis . . . . . 95
α) Methode nach Heintz-Schwanert . . . . . 95
β) Methode nach Ludwig Salkowski-Heykraft . . 96

§ 66. Xanthinbasen . . . . . 96

§ 67. Glykuronsäuren . . . . . 97

§ 68. Glykose . . . . . 97
*a)* Qualitativer Nachweis . . . . . 99
α) Trommer'sche Probe . . . . . 99
β) Fehling'sche Probe . . . . . 99
γ) Worm-Müller'sche Probe . . . . . 99
δ) Nylander'sche Probe . . . . . 100
ε) Phenylhydrazinprobe . . . . . 100
*b)* Quantitativer Nachweis . . . . . 101
α) Polarimetrische Bestimmung . . . . . 101
β) Titrimetrische Bestimmung . . . . . 102
γ) Gährungsprobe . . . . . 104
δ) Der Vorgang bei der Untersuchung des Harnes auf Zucker 107

Seite

§ 69. Linksdrehende Zuckerarten . . . . . 107
§ 70. Indoxylschwefelsäure . . . . . 107
*a)* Prüfung auf Indikan . . . . . 108
§ 71. Skatoxylschwefelsäure . . . . . 109
*a)* Nachweis von Skatoxyl . . . . . 109
§ 72. Hippursäure . . . . . 109
§ 73. Gallensäuren . . . . . 109
*a)* Methode nach Plattner . . . . . 110
§ 74. Eiweißstoffe . . . . . 110
*a)* Mucin . . . . . 111
α) Nachweis . . . . . 111
*b)* Albumin und Globulin . . . . . 112
α) Qualitativer Nachweis . . . . . 112
1. Kochprobe . . . . . 112
2. Heller'sche Probe . . . . . 113
3. Mögliche Täuschungen . . . . . 113
4. Boedecker'sche Ferrocyankaliumprobe . . . . . 113
5. Farbenreaktionen auf Eiweiß . . . . . 114
*aa)* Xanthoproteinsäurereaktion . . . . . 114
*bb)* Millon'sche Reaktion . . . . . 114
*cc)* Biuretreaktion . . . . . 114
β) Quantitativer Nachweis . . . . . 114
1. Gewichtsanalytische Bestimmung nach Scherer . . 114
2. Bestimmung nach Esbach . . . . . 115
γ) Trennung von Albumin und Globulin . . . . . 116
*c)* Hemialbumose (Albumose, Propepton) . . . . . 117
α) Nachweis von Albumosen neben Hemialbumosen . . . 117
*d)* Pepton . . . . . 117
α) Nachweis von Salkowski . . . . . 117
*e)* Fibrin . . . . . 118
*f)* Abscheidung von Eiweiß im Harne . . . . . 118
§ 75. Blut und Blutfarbstoffe . . . . . 118
*a)* Nachweis von Blut . . . . . 119
α) Probe von Heller . . . . . 119
β) Probe von Almén-Schönbein . . . . . 120
γ) Häminprobe . . . . . 120
*b)* Spektroskopischer Nachweis . . . . . 121
α) Oxyhämoglobin . . . . . 121
β) Methämoglobin . . . . . 121
γ) Hämatoporphyrin . . . . . 121
§ 76. Harnfarbstoffe . . . . . 122
§ 77. Blutfarbstoffe . . . . . 123

Seite

§ 78. Gallenfarbstoffe . . . . . 123
*a)* Nachweis von Gallenfarbstoffen . . . . . 123
α) Gmelin-Tiedemann'sche Methode . . . . . 123
β) Rosenbach'sche Methode . . . . . 124
γ) Jodprobe nach Marechal . . . . . 124
δ) Huppert'sche Methode . . . . . 125
§ 79. Urobilin . . . . . 126
*a)* Nachweis . . . . . 126
α) Fluoreszenzprobe . . . . . 126
§ 80. Melanin . . . . . 126
*a)* Nachweis . . . . . 127
§ 81. Andere Farbstoffe . . . . . 127
§ 82. Cholestearin . . . . . 127
§ 83. Der Nachweis von Metallen und Alkaloiden im Harne . . . . 128
§ 84. Der Nachweis einiger oft gebrauchter Arzneimittel im Harne . . 128
§ 85. Harnsedimente . . . . . 133
§ 86. Harnkonkremente . . . . . 134
§ 87. Anleitung zur Untersuchung des Harnes . . . . . 137
§ 88. Reagentien und Utensilien, welche zur Durchführung der Harnanalyse nötig sind . . . . . 142

Literatur . . . . . 146

Sachregister . . . . . 147

Tafel I. . . . . 153
Tafel II. . . . . 155

# Vorwort.

Die außerordentlich freundliche Aufnahme, welche dem Büchlein »Mikroskopische und mikrochemische Untersuchung der Harnsedimente«, von Prof. G.-St.-A. Dr. Kratschmer und Mr. Senft*) zuteil wurde, hat mich dazu bewogen, der von mehreren Seiten an mich ergangenen Aufforderung, eine ebenfalls so kurze Anleitung zur chemischen Untersuchung des Harnes zu verfassen, Folge zu leisten.

Ob der von mir dazu gewählte Weg richtig ist, möge die freundliche Beurteilung der Fachkreise entscheiden.

Dieses Büchlein, welches als »Praktikum der Harnanalyse« betitelt ist, soll nicht ein Sammelwerk aller mehr oder weniger brauchbaren Methoden sein, mitunter solcher, welche nur bei einem großen Aufwand von Zeit und mit kostspieligen Apparaten durchführbar, dennoch kein zuverläßiges Resultat liefern, es soll vielmehr nur solche Methoden enthalten, welche schnell und zuverlässig zum Ziele führen.

Die Untersuchung des Harnes gehört unstreitig zu den häufigsten Untersuchungen, welche ein Apotheker oder Chemiker auszuführen hat.

Es mangelt wohl nicht an vielen, darunter vorzüglichen Büchern, welche die Harnanalyse erschöpfend behandeln (siehe Literaturverzeichnis), es gibt auch genug der sogenannten »kurzen

*) Um nicht wiederholen zu müssen, berufe ich mich im Texte auf dieses Werkchen mit der Angabe der Textseite oder der Abbildung.

Anleitungen« u. dgl., welche wohl zur Orientierung dienen können, aber zu einer dem Zwecke entsprechenden Untersuchung nicht taugen.

Dieses Praktikum soll den Mittelweg einschlagen und bei der praktischen Untersuchung des Harnes als Leitfaden dienen.

Um das Büchlein möglichst brauchbar zu machen, habe ich absichtlich sehr wenig Vorkenntnisse vorausgesetzt und im ersten Teile die chemisch-physikalischen Methoden, welche bei der Harnuntersuchung in Betracht kommen, kurz mitgeteilt. Sie dürften Manchen willkommen sein.

Für die freundliche Teilnahme an der Korrektur sage ich meinen Freunden, Herren Regimentsarzt Dr. Glaser und Dr. Sperling meinen innigsten Dank. Ebenfalls ist es mir eine angenehme Pflicht, dem Herrn Verleger für die schöne Ausstattung des Werkchens meinen besten Dank zu sagen.

Wien, im Mai 1903.

**Mr. Em. Senft.**

BOSTON MEDICAL
DEC 8 1916
LIBRARY.

# I. Teil.

# Chemisch-physikalische Methoden, welche bei einer Harnuntersuchung in Betracht kommen und die dazu nötigen Apparate.

## § 1. Abdampfen.

Das Abdampfen des Harnes geschieht, wenn nicht anders angegeben, in einer Porzellanschale, und zwar entweder auf der Flamme oder am Wasserbade (§ 3). Das Abdampfen auf der Flamme wird nie direkt vorgenommen, sondern auf einem Drahtnetz oder auf einer Asbestplatte. Bei der Anwendung eines Drahtnetzes gerät der Harn früher zum Sieden als auf einer Asbestplatte. Man wird sich bald dieser, bald jener Methode bedienen.

## § 2. Flammen und Brenner.

In Städten, in welchen Gasfabriken bestehen, wird man sich vorteilhaft der verschiedenen Gasbrenner bedienen können. Gewöhnliche Bunsen-Brenner werden in den meisten Fällen ausreichen. Als sehr praktisch für verschiedene Operationen hat sich der Teclu-Universal-Gasbrenner gezeigt. Derselbe besitzt eine Regulierscheibe für den Luftzutritt und einen Schraubenkonus zur Regulierung des Gasstromes. Die dem Brenner beigegebenen Aufsätze mit Spalte, Kreuzspalte und der sogenannten Pilzkappe, erlauben der Flamme eine zweckmäßige Form zu geben (Fig. 1).

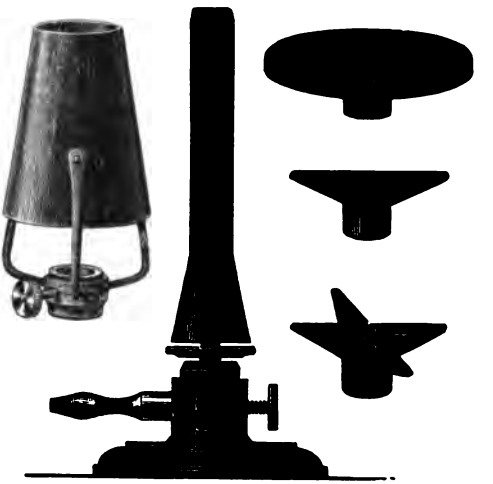


Fig. 1.

In Laboratorien, in welchen man über kein Gas verfügt, wird der Barthel'sche dochtlose Benzinbrenner (Fig. 2), bei welchem

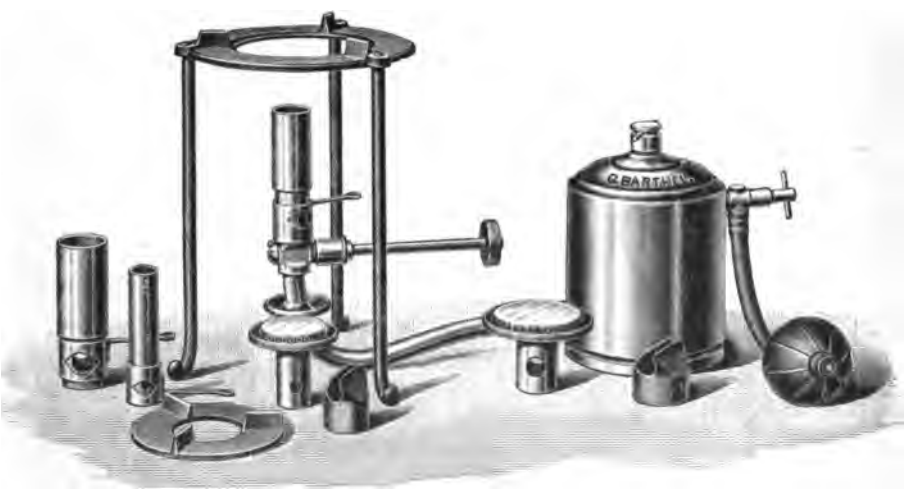


Fig. 2.

Alle hier angegebenen Apparate können von der Firma W. J. Rohrbeck's Nachfolger, Wien I., Kärntnerstraße 59, bezogen werden.

man durch einfache Auswechslung des Brennrohres oder des Düsenröhrchens ein Bunsen-Gebläse oder eine Kochflamme erzielen kann, sehr gute Dienste leisten.

Die Vorteile dieses Apparates sind folgende: Ein ruß- und geruchloses Brennen, leichte Auswechslung des Düsenröhrchens, hohe Flammentemperatur (§ 12) und eine völlige Explosionssicherheit.

In einfachen Fällen, beim Kochen des Harnes in der Eprouvette u. s. w., wird eine einfache Spirituslampe ebenfalls genügen.

## § 3. **Wasserbad.**

Bei vielen Arbeiten ist es nötig, den Harn am Wasserbade zu behandeln. Solche sind in größeren Laboratorien, besonders dort, wo man für einen konstanten Ersatz des verdampften Wassers sorgen kann, leicht anzubringen.

Fig. 3.

Anders ist es dort, wo man ein Wasserbad improvisieren muß.

Für Arbeiten in kleinen Städten, welche einer Wasserleitung entbehren und wo man nicht immer das verdampfte Wasser nachfüllen will, kann das Wasserbad mit Mariotte'scher Flasche als Wasserbehälter (Fig. 3) empfohlen werden. Im Halse der Flasche sind zwei Glasröhrchen angebracht, von denen das eine knapp über dem Stoppel endigt und andererseits das Wasserniveau des gefüllten Wasserbades erreicht; das verdampfte Wasser wird aus der Flasche selbsttätig nachgefüllt, indem die durch das zweite bis zum Boden der umgekippten Flasche reichende Glasrohr eindringende Luft den Austritt des Wassers durch das kurze Rohr bewirkt. Um die zu ver-

dampfende Flüssigkeit vor Staub zu schützen, pflegt man die Abdampfschale mit einem umgestürzten Glastrichter zu bedecken.

## § 4. Destillieren.

Um die flüchtigen Körper (Ammoniak, Aceton, Acetessigsäure u. a.) aus dem Harne in reinem Zustande zu gewinnen, pflegt man dieselben durch Destillation abzuscheiden. Dieses geschieht in der Weise, daß man den Harn in einem gut verschlossenen Kochkolben, der mit einer absteigenden Kühlvorrichtung verbunden ist, bis zum Sieden erhitzt, wobei die Wasserdämpfe die flüchtigen Körper, die

Fig. 4.

eventuell früher durch verschiedene Reagentien in Freiheit gesetzt wurden, mitreißen. Im Kühler werden die mit dem betreffenden Körper gesättigten Wasserdämpfe kondensiert und gehen in die Vorlage über (Fig. 4).

Um das Schäumen des Harnes beim Destillieren zu verhindern (§ 55), pflegt man eine Messerspitze voll Tannin zuzusetzen, wobei die Eiweißstoffe, durch welche das Schäumen verursacht wird, gefällt werden.

Um das Stoßen oder ein zu heftiges Sieden zu verhindern (§ 62), gibt man in den Destillierkolben einige dünn ausgezogene Glaskapillaren oder einige Bimssteinstücke zu (Siedeverzug).

Der Liebig'sche Kühler sorgt dafür, daß das Wasser des äußeren Mantels immer abgekühlt bleibt, indem auf einer Seite ein steter Zufluß, an der anderen ein Abfluß des kalten Wassers stattfindet.

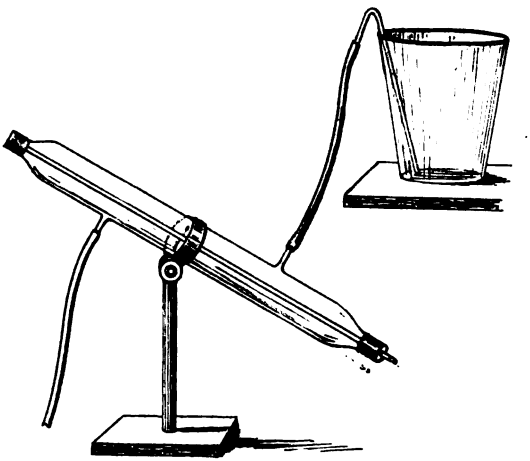


Fig. 5.

In Städten, welchen eine Wasserleitung zur Verfügung steht, wird der Austausch des Wassers durch Verbindung des Zuflußröhrchens mit der Wasserleitung bewerkstelligt. Dort, wo keine Wasserleitung zur Disposition ist, wird man sich folgend behelfen: An das Zuflußröhrchen des Kühlers (Fig. 5) wird mittels eines Kautschukschlauches ein im spitzen Winkel gebogenes Glasröhrchen in der Weise angebracht, daß ein Arm desselben bis auf den Boden eines großen, mit kaltem Wasser gefüllten Topfes hineinragt, der höher als der Kühler gestellt ist. Am Abflußröhrchen des Kühlers wird ebenfalls ein Kautschukröhrchen angebracht, welches mit einer verstellbaren Klammer (Fig. 6) versehen ist, mit welcher man den Abfluß nach Bedarf regulieren kann.

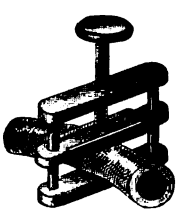


Fig. 6.

## § 5. **Destillation mit Wasserdampf.**

Manche Körper, welche bei der direkten Destillation eine Zersetzung erleiden würden, werden mittels des Wasserdampfes abdestilliert. Solche Körper werden, falls man über sie einen Wasserdampfstrom führt, mit demselben flüchtig.

Die Abbildung (Fig. 7) soll eine solche Destillation mittels Wasserdampf veranschaulichen.

Ein weithalsiger Kochkolben *B* ist mit einem doppelt durchbohrten Kautschukstöpsel versehen.

Die eine Bohrung führt ein rechteckig gebogenes Röhrchen, welches beinahe bis zum Boden des Kolbens ragt und zum Einströmen des Wasserdampfes aus dem Kolben *A* dient, wo es nicht

Fig. 7.

tief in den Hals mündet. Das zweite Röhrchen ist mit dem Liebig'schen Kühler verbunden.

Der Kolben *B* soll nur bis zur Hälfte mit Flüssigkeit (Harn) gefüllt sein.

Im Kolben *A* befindet sich in der zweiten Bohrung ein Trichterröhrchen, welches zum Nachfüllen des Wassers dient und bis zum Boden des Kolbens reicht. Die Destillation mit Wasserdämpfen wird bei der Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren (§ 58) angewendet.

## § 6. **Fällungen, Dekantieren und Filtrieren.**

Um eine Trennung verschiedener Körper zu bewirken, werden dieselben aus der Lösung durch Fällungsmittel (§§ 47, 65, 51) isoliert.

Der bei einer Fällung gebildete Niederschlag wird absitzen gelassen (dekantiert).

Das vollständige Dekantieren soll möglichst abgewartet werden, da es die nachträgliche Trennung des Niederschlages von der Flüssigkeit durch Filtration wesentlich erleichtert (§ 65).

### *a)* Filter.

Zur Trennung des Niederschlages von der Flüssigkeit benützt man für qualitative Zwecke mit Vorteil die sogenannten Faltenfilter (Fig. 8). Sie haben den Vorzug, daß sie rasch filtrieren.

Für quantitative Bestimmungen, besonders für solche, wo später der Niederschlag, somit auch das Filter verascht werden soll (§§ 47 und 51), dürfen nur aschenfreie oder sogenannte quantitative Filter gebraucht werden.

Fig. 8.

Die besten quantitativen Filter sind die von schwedischem Filtrierpapier aus der Fabrik Schleicher und Schüll, Düren in Westfalen.

Sie kommen im Handel in Paketchen sortiert, in beliebigen Größen vor und sind mit der Angabe des Aschengewichtes versehen, welches so minimal ist, daß es bei den harnanalytischen Untersuchungen kaum berücksichtigt zu werden braucht. Man wird sich meist zweckmäßig solcher von 7 und 9 *cm* Durchmesser bedienen.

### *b)* Die Trichter.

Die sogenannten normalen Trichter, deren Neigungswinkel genau 60° beträgt, und welche den Vorteil besitzen, daß ein auf das Vierfache zusammengelegtes Filterchen sich vollkommen anschmiegt, können auch durch gewöhnliche Glastrichter von größerem Neigungswinkel ersetzt werden.

Das Filterchen muß in solchen Fällen erst dem Trichter angepaßt werden, daß es vollkommen anliegt. Ist es der Fall, so wird das Filterchen mit destilliertem Wasser benetzt und mit dem Finger an die Trichterwand vollständig angeschmiegt.

Das Filterchen darf, in den Trichter hineingelegt, nicht den Rand desselben erreichen, sondern es muß etwa 1 *cm* niedriger sein.

Zum Abfiltrieren von Niederschlägen für quantitative Zwecke sind Trichter mit sehr langen, unten scharf abgeschliffenen Röhrchen zu empfehlen, da dieselben sehr rasch filtrieren. Solche Trichter werden mit der Spitze an die Wand des untergestellten Becherglases angelehnt (Fig. 9).

Handelt es sich darum, die Niederschläge quantitativ auf das Filter zu bringen, so verfährt man folgend: Der Rand des Becherglases wird unterhalb der Kante mit Vaselin bestrichen und das Aufgießen der Flüssigkeit geschieht langsam, ohne den Niederschlag aufzuwirbeln, indem man sie an einem senkrecht in den Trichter gehaltenen und den Rand des Becherglases berührenden Glasstabe herunterfließen läßt (Fig. 9). Erst dann, bis die klare Flüssigkeit abgegossen wurde, wird der Niederschlag in derselben Weise auf das Filter gebracht, indem man denselben mit kleinen Mengen destillierten Wassers aufwirbelt, die an den Wänden anhaftenden Partikelchen mit der am Glasstab angebrachten Kautschukkappe lostrennt und auf das Filterchen bringt. Dieses geschieht so lange, bis die Wände des Becherglases vollkommen rein erscheinen. Darauf werden noch die dem Glasstabe anhaftenden Partikelchen mittels einer Spritzflasche abgespritzt.

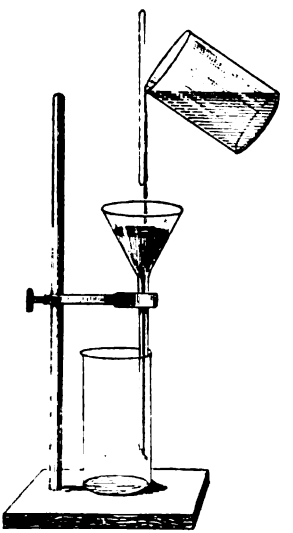


Fig. 9.

Bei sehr feinen Niederschlägen (§ 51), welche leicht durch das Filter durchgehen können, muß das Aufgießen des Filtrates so lange wiederholt werden, bis dieses vollkommen klar erscheint.

## § 7. **Auswaschen der Niederschläge am Filter.**

Dieses geschieht in der Weise, daß die zum Auswaschen bestimmte Flüssigkeit in kleinen Quantitäten so lange angewendet wird, bis der Niederschlag soweit gewaschen ist, daß das Waschwasser nicht mehr diese oder jene Reaktion ergibt (§ 65).

Mitunter muß das Filtrat samt dem Waschwasser zur weiteren Verarbeitung aufgehoben werden (§ 47).

## § 8. **Absaugen.**

Um die Filtration und auch das Auswaschen, besonders dort, wo es sich um flockige Niederschläge handelt (§ 65), die bald bei gewöhnlicher Filtration das Filter verstopfen könnten, zu beschleunigen, wird die Flüssigkeit sowie auch das zum Auswaschen bestimmte Reagens abgesaugt.

Fig. 10.

Zu diesem Zwecke dienen die sogenannten Saugflaschen. Diese sind gewöhnlich konisch zulaufende Flaschen von starkem Glas, die am oberen Ende ein Röhrchen angeschmolzen haben (Fig. 10).

Der Flaschenhals wird mit einem gut schließenden, in der Mitte durchbohrten Kautschukstöpsel versehen. Die Bohrung des Stöpsels ist zur Aufnahme des Trichters bestimmt, in welchem in entsprechender Weise entweder ein Filter oder eine andere Filtriervorrichtung (Glaswollfilter u. a.) angebracht wird.

Fig. 11.

Das Röhrchen der Saugflasche wird mit einer Saugpumpe (Wasserstrahlpumpe) verbunden.

Um das Reißen des Filters beim Absaugen zu verhindern, ist es zweckmäßig, in die Spitze des Trichters zuerst ein durchlochtes Platintrichterchen (Platinkonus, Fig. 11) einzulegen, welches die Filterspitze schützt.

In Ermanglung eines Platinkonus kann man die Filterspitze mit einem eingelegten, trichterförmig zusammengerollten Pergamentpapier (Kartenblatt) in der Größe etwa eines halben Guldenstückes, schützen (Fig. 12).

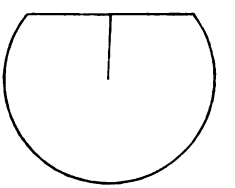


Fig. 12.

Zum Sammeln und Trocknen der Niederschläge werden mit großem Vorteil auch die soge-

nannten Glaswollfilter benützt. Ein solches nach Ludwig ist aus der Abbildung (Fig. 13) ersichtlich.

Es wird mit einem kleinen Bausch Glaswolle oder noch besser mit geglühtem, mit Salzsäure und darauf mit Wasser gewaschenem und getrocknetem Asbest mäßig dicht gestopft, mit Alkohol und Äther gewaschen, bei 100° getrocknet und dann bis zur Gewichtskonstanz (§ 16) gewogen, und leistet zum quantitativen Sammeln besonders der kristallinischen Niederschläge sehr gute Dienste (§ 65 *b*, α).

Fig. 13.

In Ermanglung einer Saugpumpe wird man sich mit folgender Vorrichtung behelfen:

Die Saugflasche *A* wird mittels eines Kautschukschlauches mit einer großen tubulierten, mit Wasser vollgefüllten Flasche *B* verbunden (Fig. 14).

Nach dem Öffnen des Hahnes bei der Flasche *B* fließt das Wasser in die zweite Flasche *C* von derselben Beschaffenheit und saugt die Luft aus der Saugflasche ab.

Nachdem die Flasche *B* leer geworden ist, wird sie durch die Flasche *C* ausgetauscht.

Durch das halbe oder vollkommene Öffnen des Sperrhahnes kann die Saugkraft reguliert werden. Die Anordnung des Apparates ist aus der Abbildung ersichtlich.

Fig. 14.

## § 9. Trocknen der abfiltrierten Niederschläge.

Dies geschieht, indem man die Filteröffnung mit einem Filtrierpapier umwickelt oder ein passend großes Stück Filtrierpapier, welches früher naß gemacht wurde, auf die Trichteröffnung andrückt und den überstehenden Rand mit dem Daumen und Zeigefinger abreißt. So bedeckte Filter werden dann im Trockenkasten (§ 10) getrocknet.

Sollen die Filter samt dem Niederschlag gewogen werden, so wird das bereits trockene Filter vorsichtig herausgenommen, daß nichts vom Niederschlage verloren geht, zusammengelegt und in einem gewogenen Gläschen (Wägegläschen, § 15 *a*) nochmals etwa $^1/_4$ Stunde im Trockenkasten getrocknet, im Exsikkator (§ 13) auskühlen gelassen und gewogen bis zur Gewichtskonstanz (§ 16).

## § 10. Trockenkasten.

Das Trocknen abgedampfter Flüssigkeiten, sowie das Trocknen der Filter samt Niederschlägen u. a., geschieht in Trockenkästen. Es sind gut verschließbare, mittels eines Gasbrenners, Gasofens oder einer anderen Vorrichtung heizbare Kästen von Kupferblech (Fig. 15). Ein Thermometer zeigt die innen herrschende Temperatur an. Etwa in der Mitte des Trockenkastens befindet sich eine durchlochte Platte zur Aufnahme der Filter und unter derselben ein Rost

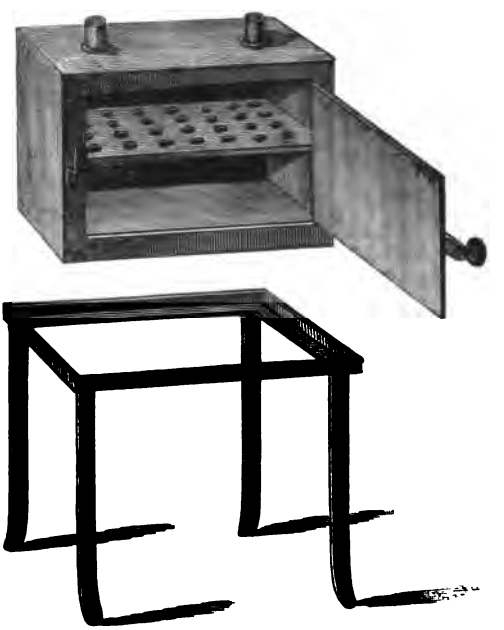


Fig. 15.

zur Aufnahme anderer Gefäße, welche nie direkt am Boden des Trockenkastens aufliegen dürfen.

## § 11. **Veraschen und Glühen.**

Das Veraschen der Filter samt Niederschlägen geschieht zweckmäßig in einem Platin- oder Porzellantiegel, das Veraschen des Harnes in einer Platinschale.

Bei solchen Arbeiten, bei welchen nachträglich eine Bestimmung des Aschengehaltes oder überhaupt eine quantitative Bestimmung folgen soll, darf man nicht vergessen, die Gefäße zuerst sorgfältig zu reinigen, glühen, im Exsikkator (§ 13) zu trocknen und das Gewicht zu notieren.

Bei der Veraschung wird das Gefäß auf ein Tondreieck gestellt. Die Veraschung geschieht in der Weise, daß man zuerst mit einer kleinen Flamme, später erst mit einer großen Flamme verbrennt und verascht, respektive glüht.

Um die Filter samt den Niederschlägen zu verbrennen, legt man dieselben, nachdem man sie aus dem Trichter herausgenommen hat, mit großer Vorsicht zusammen, damit ja nichts vom Niederschlage verloren geht.

Am besten geschieht das Zusammenlegen über schwarzem Glanzpapier, von dem man den eventuell herausgefallenen Niederschlag mittels eines Haarpinsels in den Glühtiegel hereinbringt.

Bei speziellen Fällen ist angegeben, wie weit, und in welcher Weise das Glühen vor sich gehen soll.

## § 12. **Gebläse.**

Bei chemischen Arbeiten, bei welchen man eine sehr heiße Flamme erzielen will, bedient man sich der Gebläse. Diese Apparate beruhen darauf, daß durch eine reichliche Zufuhr von Luft in die Flamme eine sehr hohe Temperatur erzielt wird.

In Laboratorien, welche über Gas verfügen, werden diese leicht angebracht, widrigenfalls wird man sich mit bestem Erfolge des schon genannten Barthel'schen Benzinbrenners (§ 2) bedienen. Bei der Benützung einer starken Flamme (Gebläse) sind die Porzellan-

tiegel zuerst mit einer kleiner Flamme vorzuwärmen, die Platintiegel bedürfen dieser Vorsicht nicht.

## § 13. **Exsikkatoren.**

Exsikkatoren sind gut schließende Gefäße, welche am Boden mit stark wasseranziehenden Substanzen (Chlorcalcium, Schwefelsäure u. a.) gefüllt sind und in der Mitte ein zur Aufnahme des Gefäßes dienendes Dreieck von Platindraht oder Ton führen (Fig. 16).

Beide sich berührende Flächen des Exsikkators sind sorgfältig abgeschliffen und werden, um einen vollkommenen Verschluß zu erzielen mit Fett (am besten 1 Teil Vaselin und 4 Teile Talg) bestrichen. In den Exsikkatoren werden die Tiegel, Filter u. a. getrocknet und erkalten gelassen, denn Tiegel dürfen nie heiß gewogen werden, da sonst ungenaue (zu niedrige) Resultate erzielt werden.

Fig. 16.

## § 14. **Behandlung der Platingefäße.**

Die Platingefäße dürfen beim Glühen nie auf Kupfer, Messing oder Eisen unmittelbar aufgestellt werden, sondern sie müssen in ein Dreieck von Platindraht oder Ton eingesetzt werden (Fig. 17).

Nach dem Gebrauch sind die Platingefäße gut mit Salzsäure und Wasser zu reinigen.

Falls dadurch nicht der ganze Schmutz verschwinden sollte, werden sie am besten mit etwas feuchtem Meersand mittels eines Läppchens gerieben.

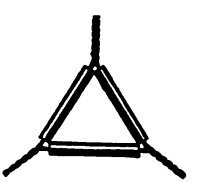


Fig. 17.

## § 15. Analytische Wage.

Eine Wage, welche den Zweck erfüllen soll, stets zuverlässige Resultate zu liefern, ist vor Staub und Feuchtigkeit sorgfältig zu schützen. Sie soll also im Glaskasten und in einem möglichst trockenen Zimmer verwahrt werden (Fig. 18).

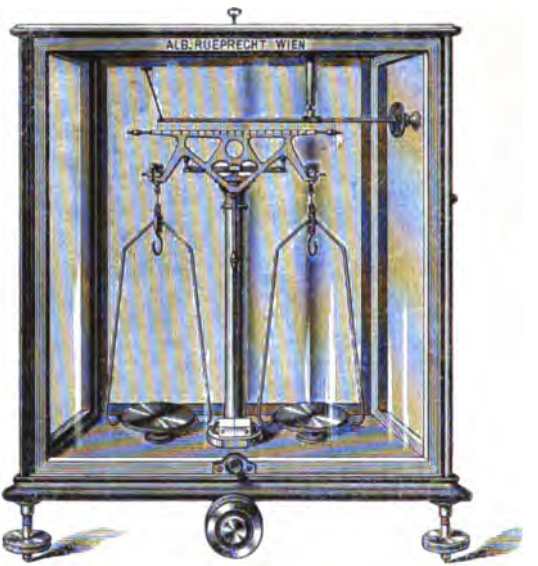



Fig. 18.

Der Glaskasten soll immer, wenn die Wage nicht benützt wird, geschlossen bleiben; dasselbe gilt auch, wenn es sich zum Schlusse der Gewichtsbestimmung um die Ermittlung der Milligramme durch Auflegen des »Reiters« handelt.

Außerdem muß die Wage nach jeder Wägung (neuem Auflegen oder Entfernen des Gewichtes) sowie überhaupt, wenn sie sich außer Gebrauch befindet, unterstützt (arretiert) werden, um die unnütze Reibung der Schneiden auf den Achatlagern zu vermeiden.

Die Gewichte werden bei der analytischen Wage stets auf die rechte Wagschale aufgelegt (also umgekehrt als bei einer gewöhnlichen Wage), da dadurch die Handhabung bedeutend erleichtert wird.

Die Wage kann als gut gestellt betrachtet werden, wenn nach Aufhebung der Arretierung der Ausschlag nach beiden Seiten gleich ist, d. i. wenn die Stahlzunge beim Schwingen auf der unten angebrachten Skala gleich große Bewegungen nach beiden Seiten des Nullpunktes zeigt.

Die Bestimmung der Milligramme erfolgt mittels eines verschiebbaren Gewichtes, des sogenannten Reiters, der auf dem Wage-

balken mittels einer Führungsstange nach Bedarf aufgesetzt oder abgehoben werden kann.

Der Reiter soll nie mit der Hand, sondern, falls er herunterfallen sollte, mit einer Pinzette aufgesetzt werden; ebenso darf man die Präzisionsgewichte nur mit einer Pinzette fassen.

Mit dem Ablesen des Gewichtes kann erst dann begonnen werden, wenn die Stahlzunge, wie oben angegeben, das vollständige Gleichgewicht zeigt.

Das Ablesen soll weiter, um Irrungen vorzubeugen, immer in doppelter Weise geschehen. Zuerst werden die im Gewichtsatze fehlenden Gewichte zusammengezählt und dann nochmals die auf der Wagschale befindlichen.

### *a)* Wägegläschen.

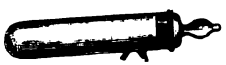


Fig. 19.

Wägegläschen (Fig. 19—20) sind dünnwandige, mit einem hohlen (leichten), gut eingeschliffenen Glasstöpsel versehene Gefäße verschiedener Form, an welchen man zweckmäßig das Gewicht derselben bis zur zweiten Dezimale mit einem Diamant einritzt, um das jedesmalige Wägen zu erleichtern.

Fig. 20.

Daß solche Wägegläschen vollkommen rein und trocken sein, und daß sie im Trockenschrank sowie im Exsikkator offen, auf der Wage verschlossen bleiben müssen, ist natürlich.

Beim Trocknen im Trockenschrank oder im Exsikkator legt man das Gläschen und den Stöpsel am besten auf ein Uhrglas nebeneinander.

## § 16. Gewichtskonstanz.

Man wird sich selten beim Wägen des Niederschlages u. s. w. mit einem Resultate begnügen, sondern man wird dieses nochmals, und wenn es nötig sein sollte, wiederholt nachprüfen.

Man hätte z. B. einen Niederschlag im Wägegläschen (§ 15 *a*) gewogen und das Gewicht notiert.

Nach dem nochmaligen Trocknen desselben im Trockenschrank und Exsikkator ergab sich jedoch eine Abnahme des Gewichtes, so wird man es nicht versäumen, das Trocknen und Wägen so lange zu wiederholen, bis zwei aufeinander folgende Resultate nicht mehr differieren, d. h. bis die Gewichtskonstanz erreicht wurde.

## § 17. Ausschütteln und Trennung der Flüssigkeiten.

Das Ausschütteln verfolgt den Zweck, einer Flüssigkeit durch eine andere, welche mit derselben nicht mischbar ist, bestimmte Körper zu entziehen.

Fig. 21.

Das Ausschütteln wird in sogenannten Schüttel- oder Scheidetrichtern (Fig. 21) ausgeführt.

Beide Flüssigkeiten werden in einem solchen Trichter, der gewöhnlich eine birnförmige Gestalt besitzt, und oben mit einem Glasstöpsel, unten mit einem Glashahn versehen ist, geschüttelt und darauf zur vollständigen Trennung beider Flüssigkeiten eine Zeit lang stehen gelassen.

Falls die zu gewinnende Lösung spezifisch schwerer ist als der Harn (z. B. Chloroform), läßt man zuerst letzteres durch vorsichtiges Öffnen des Hahnes ab, wobei auch der Stöpsel gelüftet werden muß.

Falls die zu gewinnende Lösung dagegen spezifisch leichter ist als der Harn (Äther u. a.) und daher auf demselben schwimmt, läßt man zuerst den Harn abfliessen und leert die Ätherlösung durch den Trichterhals aus.

Ist die Trennung eine unvollkommene, so hat man gewöhnlich zuwenig der Ausschüttelungsflüssigkeit zugesetzt; in solchen Fällen setzt man noch ein gewisses Quantum derselben zu und schüttelt nochmals durch.

Kleinere Mengen Harn können in einer Eprouvette ausgeschüttelt werden. Die Trennung der Flüssigkeiten geschieht in diesem Falle am einfachsten mittels einer Pipette an der ein längeres Kautschukröhrchen angebracht ist (Fig. 22).

Man taucht, je nachdem man die obere oder untere Schichte gewinnen will, nur bis zur Berührungsstelle beider oder bis zum Boden ein und saugt, indem man die Eprouvette in der Höhe des Auges hält, langsam so lange, bis die gewünschte Flüssigkeitsmenge in die Pipette gelangt. Wenn dieses geschehen, so drückt man das Kautschukröhrchen mit zwei Fingern zu und hebt die Flüssigkeit ab.

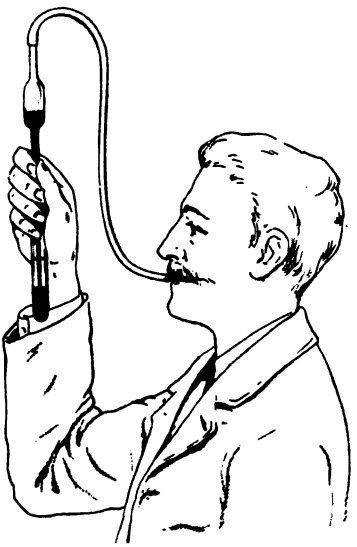


Fig. 22.

## § 18. **Extraktionsapparat nach Soxhlet.**

Dieses Apparates bedient man sich zum Extrahieren von verschiedenen Körpern, hauptsächlich aber zum Extrahieren des Fettes.

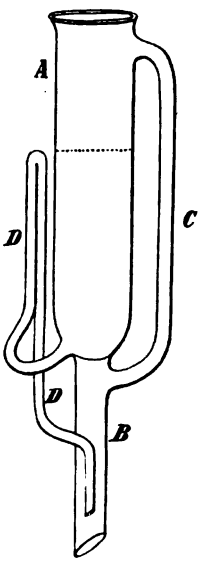



Fig. 23.

In der Harnanalyse wird dieser Apparat zur quantitativen Bestimmung des Fettes gebraucht (§ 59 *b*). Derselbe (Fig. 23) bildet einen geschlossenen, breiten Zylinder *A*, an dessen Boden ein Rohr *B* angeschmolzen ist.

*A* und *B* sind mit einem weiten Rohr *C* verbunden. Auf der entgegengesetzten Seite des Apparates befindet sich ein am Grunde des Zylinders *A* angeschmolzener Heber *D*. Dieser endigt in das Rohr *B*.

Der Apparat wird folgend gehandhabt. Die zu extrahierende Substanz wird in eine zylindrische Hülse von Filtrierpapier gefüllt (solche sind käuflich zu haben) und mit etwas Watte lose verschlossen.

Die Extraktionsflüssigkeit wird in ein früher gewogenes, breithalsiges Kölbchen gefüllt (etwa

soviel, daß die Menge wenigstens das doppelte Volumen, bis zum Striche des gezeichneten Zylinders *A*, beträgt).

Fig. 24.

Das Kölbchen wird mit einem durchbohrten, gut schließenden Stöpsel an das Rohr *B* angebracht und der Extraktionsapparat noch mit einem Rückflußkühler verbunden (Fig. 24).

Das Kölbchen wird im Wasserbade bis etwa auf 50—60° erwärmt und dann mit einem ganz kleinen Flämmchen auf der Temperatur von 50° erhalten.

Der Äther siedet schon bei 35° und die Dämpfe, welche durch das Rohr *C* in den Kühler gelangen, werden dortselbst kondensiert. Vom Kühler tropft der Äther in die Hülse hinein und extrahiert die darin befindliche Substanz. Bis die Flüssigkeit das Niveau des Hebers erreicht hat, wird sie in das Kölbchen gehebert und der Kreislauf beginnt von Neuem.

Wenn das Wasser im Wasserbade bei angegebener Temperatur erhalten wurde, dürfte der Äther in einer Stunde etwa 20mal die Substanz durchlaufen und die Extraktion ist als vollendet zu betrachten.

Der Äther wird abdestilliert (im Wasserbade, § 3), der Rückstand im Kölbchen bei 100° etwa 15 Minuten lang getrocknet, im Exsikkator auskühlen gelassen und gewogen. Es resultiert das Gewicht des Fettes.

## § 19. **Klären und Entfärben des Harnes.**

Zur Analyse gebrauchter Harn soll möglichst klar sein. In manchen Fällen ist eine vollkomene Klarheit durch das Filtrieren über ein einfaches Filter nicht zu erzielen.

In solchen Fällen wird der Harn am besten in der Weise geklärt, daß man denselben in einer Eprouvette mit etwa einer Messerspitze Kieselguhr (R. 34) vermischt und filtriert.

Durch Kieselguhr werden meist noch die kleinsten Partikelchen, welche die Trübung verursachen, zurückgehalten.

Ebenfalls wird zu diesem Zwecke mit sehr gutem Erfolge die sogenannte Soxhlet'sche Filtriermasse (R. 34) verwendet.

Bei der polarimetrischen Zuckerbestimmung müssen die zu dunkel gefärbten Harne früher entfärbt werden. Ein zu diesem Zwecke empfohlenes Entfärbungsmittel ist eine Bleiacetatlösung (R. 12).

Das Bleiacetat ist allerdings zu diesem Zwecke nicht das idealste Mittel, weil dadurch auch — allerdings geringe — Mengen von Zucker gefällt werden, jedoch das einzige.

Die sonst zum Entfärben anderer Flüssigkeiten vielfach gebrauchte Tierkohle taugt zum Entfärben des Zuckerharnes für polarimetrische Zwecke gar nicht, da dieselbe neben dem Farbstoff auch einen beträchtlichen Teil der Dextrose zurückhält.

## § 20. **Bestimmung des spezifischen Gewichtes.**

Dasselbe kann durch verschiedene Apparate ermittelt werden. Bei der Harnuntersuchung wird man das spezifische Gewicht mittels eines Pyknometers oder mittels eines zu diesem Zwecke geaichten Areometers, des sogenannten Urometers ermitteln (§ 44 *b*).

## § 21. **Spektroskopische Untersuchung.**

Das Prinzip der Spektralanalyse beruht darauf, daß die Lichtstrahlen, welche verschiedene Farben zeigen, auch verschiedenes Brechungsvermögen besitzen.

Wenn das Licht (Sonnenlicht oder ein künstliches Licht) mittels eines Prisma zerlegt wird, so erscheint es in Form eines Streifens von Regenbogenfarben: rot, orangé, gelb, grün, blau und violett.

Dieser ununterbrochen zusammenhängende Streifen (Spektrum) wird als ein kontinuierliches Spektrum bezeichnet.

Bei sehr genauen Beobachtungen hat sich gezeigt, daß das so erzielte Sonnenspektrum kein kontinuierliches ist, und daß es durch viele dunkle Streifen unterbrochen wird.

Diese Streifen (Linien) werden nach ihrem Entdecker Frauenhofer'sche Linien genannt und sind nur mit Hilfe eines geeigneten Apparates sichtbar.

Bei den Harnuntersuchungen wird es uns genügen, wenn uns die Verteilung dieser Linien nach der Angabe der Farben bekannt ist (Tafel 2). Linien *A*, *a* und *B* liegen im Rot, *C* im Orange, *D* im Gelb, *E* und *b* im Grün, *F* und *G* im Blau und *H* und *H'* im Violett.

In der Harnanalyse werden uns nur die sogenannten Absorptionspektra interessieren, welche dann entstehen, wenn man das Licht durch eine gefärbte Flüssigkeit (Harn) durchfallen läßt (§ 75 *b*).

Es werden bei verschiedenen Farbstoffen gewisse Streifen das kontinuierliche Spektrum unterbrechen. Die Anzahl dieser Streifen und besonders ihre Lage ist für die einzelnen Farbstoffe sehr charakteristisch (§ 75 *b*, § 79 *a*).

Der Vorgang bei der spektroskopischen Untersuchung des Harnes ist im § 75 *b* angegeben.

Bei genauen spektroskopischen Untersuchungen wird man sich großer Spektralapparate bedienen müssen. Hier soll nur das kleine, für Harnuntersuchungen ausreichende, sogenannte Taschenspektroskop von Browning beschrieben werden.

Fig. 25.

Dasselbe (Fig. 25) besteht aus zwei ineinander verschiebbaren Röhren. Die dünnere Röhre *(C)* trägt an einem Ende eine runde Öffnung, welche bei der Beobachtung dem Auge zugekehrt wird.

Im Inneren derselben befindet sich ein System von Prismen und am anderen Ende die Kollimatorlinse. Das Ende der äußeren Röhre trägt einen mittels einer Platte *(B)* regulierbaren Spalt.

Nachdem der Spalt durch entsprechende Drehung recht eng gemacht wurde, wird der zu untersuchende Harn in das entsprechende Gefäß gefüllt und untersucht (§ 75 *b*). Man kann bei der Benützung des Lampenlichtes den Apparat in ein Gestell einspannen und auch das Gefäß in entsprechender Weise fixieren.

## § 22. **Polarimetrische Untersuchung.**

Während bei gewöhnlichem Lichtstrahl die Schwingungen der Ätherteilchen in den verschiedensten senkrecht zur Längsachse orientierten Richtungen erfolgen, finden die Schwingungen derselben bei geradlinig polarisiertem Lichtstrahl nur in einer Ebene statt. Diese wird als Polarisationsebene oder Schwingungsebene bezeichnet.

Fig. 26.

Die zur Polarisation konstruierten Apparate bestehen aus zwei Hauptbestandteilen, nämlich aus einem Polarisator — Nikol'schem Prisma – dem Lichte zugekehrt und einem Analysator, ebensolchem Prisma, dem Auge zugewendet.

Der erste hat die Aufgabe das eintretende Licht zu polarisieren, der zweite, ebenfalls polarisierende Anteil hat zu ermitteln, ob ein zwischen beiden eingeschalteter Körper die Drehung der Polarisationsebene zu ändern vermag.

Solche Körper, welche das Vermögen besitzen, die Ebene des polarisierten Lichtes zu drehen, werden als optisch aktiv bezeichnet, und zwar je nachdem ob die Drehung nach links oder nach rechts erfolgt, links- oder rechtsdrehend.

Zu den linksdrehenden Körpern, welche im Harne vorkommen, sind vor allem die Eiweißstoffe (§ 74), gepaarte Glykuronsäuren (§ 67), linksdrehende Zuckerarten (§ 69) u. a. zu zählen. Von den rechtsdrehenden ist als der wichtigste Körper die Dextrose (Traubenzucker, § 68) zu bezeichnen.

Bei der polarimetrischen Untersuchung des Harnes wird man sich gerne des sogenannten Halbschattenapparates bedienen.

Ein solcher ist aus der Fig. 26 ersichtlich. Der Apparat ist so konstruiert, daß das analysierende Prisma mit Fernrohr und Nonius fest verbunden mittels eines Armes verstellbar ist. Die Ablesung am Nonius erfolgt mit der Lupe.

### Ausführung der Polarisation.

Die Lampe wird etwa 2 *dm* vom Apparate entfernt aufgestellt, in der Art, daß die direkte Beleuchtung in den Apparat fällt. Wenn derselbe zum Lichte richtig orientiert ist, wird man ein vollkommen kreisrundes Feld sehen, welches durch einen senkrechten Strich in zwei gleiche Hälften geteilt erscheint.

Das Okular muß nun, in dem man durch dasselbe sieht, so weit herausgezogen oder eingeschoben werden, bis der durch die Mitte durchlaufende Strich möglich scharf hervortritt.

Darauf wird der Apparat mittels des unter der Skala befindlichen Griffes so gestellt, daß der Nullpunkt am Nonius genau mit dem Nullpunkt der Skala zusammentrifft. Somit befindet sich der

Apparat in der Nullage und es erscheinen beide Hälften des Feldes vollständig gleich hell. (Mittlere gleichmäßige Beschattung. Fig. 26 *a 1.*) Durch die Drehung der Schraube nach rechts erscheint die rechte Hälfte des Gesichtsfeldes dunkler gefärbt als die linke (Fig. 26 *a 3*), durch die Drehung der Schraube nach links wird umgekehrt die linke Hälfte dunkler (Fig. 26 *a 2*).

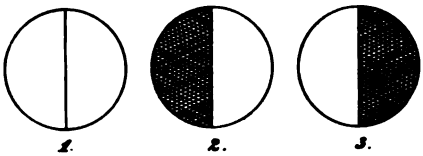


Fig. 26 *a.*

Nachdem der Apparat genau auf den Nullpunkt gestellt wurde und gleichmäßige Beschattung beider Hälften zeigt, wird eine mit dem vorbereiteten Harn (§ 68 *b*, *α*) gefüllte Röhre eingeschaltet und das Okular nochmals so gerichtet, daß der Strich in der Mitte auch jetzt vollkommen scharf hervortritt.

Es erscheinen entweder beide Hälften gleichmäßig gefärbt oder es ist die linke oder die rechte dunkler.

Man versucht nun durch langsames Drehen der Schraube nach links oder rechts eine gleichmäßige Beschattung beider Kreishälften zu erzielen.

Für die Einstellung ist einige Übung erforderlich. An der Skala wird die erfolgte Drehung mittels der angebrachten Lupe abgelesen.

Bei dem angeführten Apparate können direkt die Zuckerprozente von 0 bis 10 abgelesen werden.

Sehr zweckmäßig sind bei den harnanalytischen Untersuchungen

Fig. 27.

auch die Polarisations-Saccharimeter nach Ultzmann (Fig. 27), welche an jedem größeren Mikroskope bei Tages- und Lampenlicht zu gebrauchen sind. Die Prozente an Harnzucker sind ebenfalls von 0 bis 10% direkt ablesbar. Ihrer Billigkeit wegen werden diese Apparate gerne gebraucht.*)

## § 23. **Gewichtsanalyse.**

Bei der Gewichtsanalyse wird die Zusammensetzung eines Körpers auf die Art ermittelt, daß man entweder die einzelnen Bestandteile desselben als solche abscheidet (§ 59 *b*), oder, daß man die zu bestimmende Substanz durch Zufügen eines geeigneten Reagens in eine unlösliche Verbindung von konstanter Zusammensetzung überführt.

Das Gewicht dieser Verbindung wird ermittelt und aus diesem die gesuchte Substanz berechnet.

Als Beispiel diene hier die quantitative Bestimmung der Schwefelsäure im Harne (§ 51 *b*).

Diese wird in Form von Baryumsulfat gewonnen, das Gewicht desselben ermittelt und auf Schwefelsäure umgerechnet nach der Formel:

$$Ba\,SO_4 : SO_3 = \text{gefundene Menge}: x.$$

Bei dem quantitativen Nachweis von Magnesia wird dieselbe als pyrophosphorsaure Magnesia gewonnen (§ 47 *a*, *b*), gewogen und auf den Gehalt von Magnesiumoxyd berechnet.

Der vielfachen Arbeiten wegen, welche bei den gewichtsanalytischen Methoden nötig sind, wie Fällen, Dekantieren, Filtrieren, Waschen, Trocknen, Glühen und Wägen, werden die gewichtsanalytischen Bestimmungen gerne durch die maßanalytischen Methoden (§ 24) ersetzt.

Bei der Untersuchung des Harnes werden die gewichtsanalytischen Methoden wenig geübt (§ 59 *b*, § 51 *b*, § 47 *a*, *b*).

## § 24. **Maßanalyse.**

Die maßanalytischen Bestimmungen sind viel leichter auszuführen als die gewichtsanalytischen. Sie bedingen keine Wägung

*) Dieser Apparat wird von der Firma C. Reichert in Wien erzeugt.

und Vorarbeitung des Materiales, wie Trocknen, Waschen, Glühen u. s. w. Die Stelle einer Wage vertritt das genaue Abmessen der Lösungen von bekanntem Gehalt. Um eine in der Lösung befindliche Verbindung in eine andere umzuwandeln, brauchen wir eine bestimmte Menge des Reagens. Aus dem verbrauchten Reagens, dessen Stärke (Gehalt) bekannt ist, berechnen wir die gesuchte Substanz. Es leuchtet ein, daß die maßanalytischen Methoden in den meisten Fällen den gewichtsanalytischen vorgezogen werden. Sie brauchen nämlich viel weniger Zeit zur Ausführung und die Fehlerquellen, welche bei einer gewichtsanalytischen Methode unterlaufen (Fällen, Filtrieren, Auswaschen, Trocknen und Glühen u. a.), sind auf das Minimum reduziert. Die Bedingungen, welche bei einer maßanalytischen Methode die Möglichkeit einer solchen Bestimmung voraussetzen, sind folgende:

1. Die nachzuweisende Substanz muß in der Flüssigkeit vollkommen gelöst sein (§ 65 *b*, β).

2. Es muß eine genau gestellte Flüssigkeit (Titrierflüssigkeit von bekanntem Gehalt) vorhanden sein (§ 26).

3. Es muß der Endpunkt der Reaktion genau zu erkennen sein. Den Endpunkt der Reaktion erkennt man nach dem Zusatze eines zu diesem Zwecke zugesetzten Mittels, welches man als Indikator bezeichnet.

Die Wirkung des Indikators beruht meist darauf, daß die Titriersubstanz, welche während der Titration sich nur mit dem gesuchten Körper verbindet, am Schlusse der Reaktion (wenn der gesuchte Körper vollkommen gebunden erscheint) mit dem Indikator eine Verbindung eingeht, welche sich gewöhnlich durch die Farbenveränderung verrät.

Die Indikatoren werden meist direkt zu der zu analysierenden Flüssigkeit zugesetzt (Phosphorsäure, Harnsäure, Chlor, Stickstoff, Harnstoff u. a.); nur selten führt man die sogenannte Tüpfelprobe aus, indem man mit einem mit dem Indikator getränkten Fließpapier reagiert. Bei der Harnanalyse sind nur wenige Indikatoren nötig (§ 28).

## § 25. Die zur Maßanalyse nötigen Apparate.

Die zu maßanalytischen Zwecken dienenden Apparate müssen mit großer Sorgfalt gearbeitet und genau eingeteilt sein. Solche Apparate sind sämtlich von Glas gearbeitet und in Liter, Deziliter, in Kubikzentimeter und seine Bruchteile eingeteilt. Beim Ablesen hat man das Auge in gleiche Höhe des Striches (Marke) zu bringen. Als solche Apparate sind anzuführen:

### *a)* **Meßkolben** (Fig. 28)

dienen zum genauen Abmessen größerer Flüssigkeitsmengen; sie besitzen einen bauchigen Unterteil, der in einen engen, langen Hals ausläuft. Am Hals sind entweder eine oder zwei Marken angebracht. Das Volumen des Kolbens ist auf der Wand bezeichnet. Die einmarkigen Meßkolben sind für Einguß graduiert, d. h., wenn ein solches, z. B. 100 $cm^3$-Kölbchen, mit der Flüssigkeit soweit gefüllt ist, daß der untere Meniskus die Marke berührt, so befinden sich im selben genau 100 $cm^3$ der Flüssigkeit.

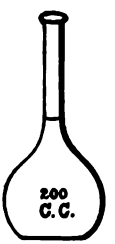


Fig. 28.

Fig. 29.

Die zweimarkigen Kolben sind für Ein- und Ausguß bestimmt, nämlich, wenn der Kolben bis zur unteren Marke gefüllt ist, enthält er genau 100 $cm^3$ Flüssigkeit, wenn er bis zur oberen Marke gefüllt ist, so beträgt die aus dem Kolben ausgeleerte Flüssigkeit 100 $cm^3$. Die Differenz zwischen den zwei Marken bedeutet diejenige Flüssigkeitsmenge, welche nach dem Ausleeren des Kölbchens noch an den Wänden desselben haftet.

### *b)* **Meßzylinder** (Fig. 29)

sind graduierte Zylindergefäße mit einer an der Wand eingravierten Einteilung. Die größten sind von 10 zu 10 oder 5 zu 5 $cm^3$, die kleineren entsprechend genauer graduiert. Ihre grobe Einteilung macht sie nur zum gröberen Abmessen der Flüssigkeiten brauchbar. (Tagesquantum des Harnes u. a.)

### *c)* **Pipetten** (Fig 30)

sind Gefäße, welche zum genauen Abmessen kleinerer Flüssigkeitsmengen dienen. Sie bilden ein Glasrohr, welches an einem Ende, meistens aber in der Mitte zylindrisch oder bauchig erweitert ist. Sie tragen im gewöhnlichsten Falle am Halse eine Marke. Am erweiterten Teile ist das Maß notiert. Wenn man mit der Pipette eine Flüssigkeit abmessen will, so taucht man das untere Ende derselben in die Flüssigkeit und saugt nun langsam und gleichmäßig bis über die obere Marke und schließt rasch mit dem Zeigefinger. Nun entfernt man die Pipette von der Flüssigkeit und läßt, indem man das Auge mit der Marke in derselben Ebene hält, durch vorsichtiges Lüften des Fingers soviel Flüssigkeit heraus, bis der Meniskus die Marke erreicht hat. Beim Ausleeren der Pipette entfernt man den Finger und läßt die Flüssigkeit, je nachdem die Pipette zum Ablaufen oder Ausblasen geaicht ist, ruhig ablaufen oder man beseitigt noch den letzten in der Spitze befindlichen Tropfen durch Ausblasen. Am besten sind diejenigen Pipetten, welche zwei Marken tragen, solche werden nur bis zur unteren Marke ausgeleert. Nachgespült werden die Pipetten nicht.

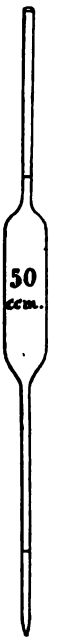


Fig. 30.

### *d)* **Büretten.** (Fig. 31 und 32.)

Büretten sind enge, etwa $1^1/_2$ *cm* breite Röhren, welche unten zugespitzt sind und eine Einteilung in $^1/_{10}$ und ganze Kubikzentimeter tragen. Ihr unteres Ende ist entweder mit einem Kautschukschlauch und mit einem dünnen zugespitzten Glasröhrchen verbunden; in der Mitte des Schlauches befindet sich ein Quetschhahn, oder es sind dieselben mit einem Glashahn versehen (Fig. 31).

In beiden Fällen kann durch Quetschen der Klammer oder Öffnen des Glashahns der Bürette eine beliebige Menge Flüssigkeit entnommen werden. Beide Arten dieser Büretten haben ihre Nachteile. Die ersten darf man nicht bei Flüssigkeiten gebrauchen, welche Kautschuk angreifen, wie Permanganat, Jod u. a.; die zweiten dürfen für Lauge nicht benützt werden, da manchmal bei sorgfältigster

Behandlung die Lauge die Glasteile verkittet. Bei der Harnanalyse wird man sich mit Vorteil der Büretten von Gay-Lussac bedienen (Fig. 32).

Wer oft zu titrieren hat, wird gerne die sogenannten Zuflußbüretten benützen (Fig. 33). Eine große, etwa 1—2 Liter

Fig. 31.

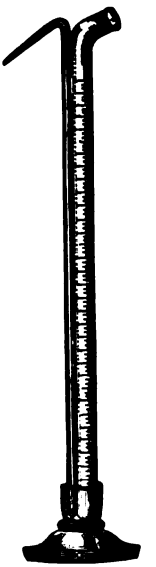


Fig. 32.

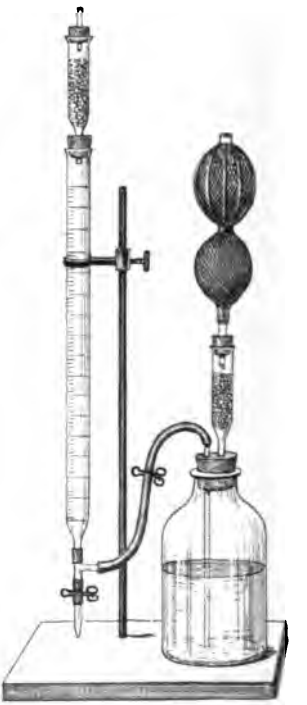


Fig. 33.

fassende Flasche ist mit einem doppelt durchbohrten Kautschukstöpsel versehen. In der einen Bohrung ragt bis zum Boden der Flasche ein knieförmig gebogenes Röhrchen, welches mittels eines Kautschukschlauches mit der Bürette verbunden ist. Die andere Bohrung trägt ein Gummigebläse. Will man die Bürette füllen, so wird die am Kautschukschlauch befindliche Klammer geöffnet und mittels des Gummigebläses die Titrierflüssigkeit in die Bürette

hineingetrieben. Das obere Ende wird zweckmäßig mit einem mit Natronkalk gefüllten Röhrchen versehen.

## § 26. **Maßflüssigkeiten.**

Die Maßflüssigkeiten (Titrierflüssigkeiten) können entweder direkt oder indirekt gestellt werden. Als Beispiel einer direkten Bereitung der Titrierflüssigkeit diene die von Normal-Silberlösung (§ 31 *a*), als Beispiel einer indirekten die Bereitung der Rhodanammoniumlösung (§ 31 *b*).

Bei der Ausführung der maßanalytischen Methoden wird man sich meist mit den sogenannten Normallösungen behelfen. Unter Normallösung versteht man eine solche, die in einem Liter das Äquivalentgewicht des betreffenden Körpers in Grammen aufgelöst enthält, z. B. Ag $NO_3$. Äquivalentgewicht = 170. Eine Normallösung von Silbernitrat enthält also 170 Gramm Ag $NO_3$ auf 1 Liter.

1 $cm^3$ derselben erhält demnach 170 Milligramm. Durch Verdünnen der normalen Lösungen auf das zehnfache erhalten wir die $^1/_{10}$-Normalen, durch Verdünnen auf das hundertfache die $^1/_{100}$-Normalen, auf das Doppelte die $^1/_2$-Normalen u. s. f.

Das Äquivalentgewicht einwertiger Säuren und Basen ist gleich dem Molekulargewicht. Zweibasische Säuren, Schwefelsäure, Oxalsäure u. a., sowie zweiwertige Basen werden in ihren Normallösungen nur das halbe Äquivalentgewicht enthalten, nachdem schon die Hälfte genügt, um ein einwertiges Alkali, respektive eine einbasische Säure zu neutralisieren.

## § 27. **Titrierung.**

Unter Titrierung versteht man eine sukzessive Zusetzung der Titrierflüssigkeit zu der zu prüfenden Flüssigkeit so lange, bis die gewünschte Umsetzung des gesuchten Körpers erfolgt ist (Endreaktion). Diese Umsetzung wird durch Veränderung des Indikators kenntlich. Es sollen in speziellen Fällen diese Endreaktionen besprochen werden. Beim Ablesen des Flüssigkeitsniveaus in der Bürette, bringe man das Auge genau in die Höhe desselben.

Fig. 34.

Infolge der Adhäsion steht die Flüssigkeit am Rande der Bürette höher als in der Mitte, so daß die Flüssigkeit einen Meniskus bildet.

Man pflegt bei farblosen Lösungen den unteren, dunkler erscheinenden Rand zu wählen, bei dunklen Flüssigkeiten den oberen Rand (Meniskus) abzulesen (Fig. 34).

## § 28. Indikatoren.

Als Indikatoren werden bei den maßanalytischen Untersuchungen folgende Flüssigkeiten gebraucht:

### *a)* Lackmustinktur.

Das rote, käufliche Lackmus wird zerrieben und mit heißem Alkohol so lange extrahiert, so lange sich derselbe noch rot färbt, um den weniger empfindlichen Farbstoff zu entfernen. Die alkoholische Lösung wird weggeschüttet. Der Rückstand wird im Wasser aufgelöst, filtriert und in der Siedehitze so lange mit Säure versetzt, bis die ursprünglich blaue Farbe in Rot umschlägt. Man kocht noch einige Minuten und setzt darauf vorsichtig tropfenweise etwas Barytwasser zu, bis die Lösung rotviolett gefärbt ist.

Die Lackmustinktur ist als brauchbar zu bezeichnen, wenn 50 $cm^3$ Wasser mit einigen Tropfen deutlich gefärbt werden und wenn diese Farbe nach Zusatz von 1 Tropfen $^1/_{10}$-Normalsäure rot, durch 1 Tropfen $^1/_{10}$-Normallauge blau gefärbt erscheint.

Die Lackmustinktur muß in Fläschchen mit durchbohrtem Stöpsel gehalten werden. Der Stöpsel wird zweckmäßig mit einem nach abwärts umgebogenen Glasröhrchen versehen, damit kein Staub in die Flasche hineinfallen kann und dennoch der Luft der Zutritt nicht versperrt wird.

Ein mit dieser Tinktur getränktes und getrocknetes neutrales Filtrierpapier stellt das neutrale Lackmuspapier dar. Dieses wird zur Prüfung der Harnreaktion verwendet (§ 43).

### *b)* Cochenilletinktur.

8 Gramm fein gepulverte Cochenille werden in 500 $cm^3$ eines etwa 25%igen Alkohol einige Stunden unter öfterem Umschütteln digeriert und filtriert. Cochenilletinktur färbt sich mit Säuren gelbrot, mit Alkalien schön violettrot.

Sie wird gebraucht zur Stickstoffbestimmung, Ammoniakbestimmung und Phosphorsäurebestimmung. Da alkalische Lösungen von Cochenille durch den Sauerstoff der Luft bald entfärbt werden, ist es angezeigt, recht schnell zu titrieren.

### *c)* Phenolpthalein.

Als Indikator wird eine 1%ige alkoholische Lösung gebraucht.

Phenolpthalein färbt sich mit Alkalien intensiv rot, mit Säuren bleibt es farblos. Man kann sich auch das Phenolpthaleinpapier bereiten, indem man Filtrierpapier mit diesem Reagens tränkt und trocknet.

## § 29. Die maßanalytischen Methoden.

Bei der Untersuchung des Harnes kommen alle vier Arten der maßanalytischen Bestimmungen in Betracht, und zwar:

1. Azidimetrie und Alkalimetrie.
2. Fällungsmethoden.
3. Jodometrische Methoden.
4. Oxydationsmethoden.

## § 30. Azidimetrie und Alkalimetrie (Sättigungsmethoden).

Wenn eine Lösung von Säure mit einer Lösung von Alkali (Base) zusammengebracht wird, so verbinden sich beide zu Salzen. Wenn dieses Verhältnis ein bestimmtes ist, so bildet sich ein neutrales Salz, welches nicht mehr die Eigenschaft der Säure (Lackmuspapier zu röten) noch die des Alkali (Lackmuspapier zu bläuen) besitzt, sondern es reagiert neutral und verändert das Lackmuspapier nicht. Wollen wir den Gehalt an Säure ermitteln, sprechen wir von Azidimetrie, bei der Bestimmung von Basen sprechen wir von Alkalimetrie. Natürlicherweise wird man bei der Azidimetrie Lösungen von Alkali, bei der Alkalimetrie Lösungen

von Säure benützen. Bei der Bestimmung des Säuregehaltes, respektive Alkaligehaltes im Harne (§ 43), werden wir uns zweckmäßig der $^1/_{10}$-Normallösungen bedienen. Weiter kommen die Sättigungsmethoden bei der Bestimmung von Ammoniak und Stickstoff in Betracht.

Zur Durchführung der Sättigungsmethoden sind in der Harnanalyse folgende Lösungen nötig:

### *a)* Normal- und $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge.

(KOH = Äquiv. Gew. 56.)

Das Kaliumhydroxyd des Handels enthält stets beträchtliche Mengen von kohlensaurem Kali und es kann daher eine normale Lösung nicht direkt bereitet werden.

Zur Herstellung einer Normal-Kalilauge werden etwa 70 Gramm Kaliumhydroxyd auf 1 Liter destillierten Wassers aufgelöst, zum Sieden erhitzt und so lange heißgesättigtes Barytwasser zugesetzt, bis nach neuem Zusatze kein Niederschlag mehr entsteht (bis zur völligen Ausfällung der Kohlensäure in Verbindung als kohlensaurer Baryt). Man läßt die Flüssigkeit in einem gut geschlossenen Zylinder absitzen, hebert die klare Flüssigkeit ab und fällt dann den überschüssigen Baryt durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure aus.

Die nach Absetzen von schwefelsaurem Baryt klar gewordene Flüssigkeit wird nochmals vorsichtig abgehebert und mit Normal-Oxalsäure auf ihren Gehalt geprüft.

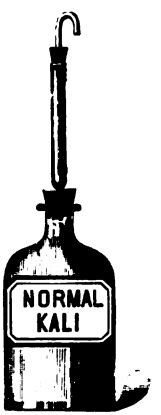


Fig. 35.

Es wurden z. B. zur Neutralisation von 10 $cm^3$ Normal-Oxalsäure bloß 9 $cm^3$ der hergestellten Lauge verbraucht, so sind 900 $cm^3$ dieser mit 100 $cm^3$ destillierten Wasser zu verdünnen und nochmals zu prüfen.

10 $cm^3$ derselben müssen genau 10 $cm^3$ Normal-Oxalsäure zur Neutralisation beanspruchen.

Die Kalilauge zieht mit großer Begierde die Kohlensäure aus der Luft an sich und sie muß deswegen vor dem Einflusse der Kohlensäure bewahrt werden.

Am einfachsten geschieht dieses in Flaschen, welche mit einem gut passenden durchbohrten Kautschukstöpsel versehen sind, welcher in seiner Bohrung ein mit Natronkalk gefülltes Röhrchen trägt (Fig. 35).

Durch Verdünnung von 100 $cm^3$ der normalen Lösung auf 1 Liter erfolgt eine $^1/_{10}$ normale Lösung.

### *b)* Normal- und $^1/_{10}$-Normal-Schwefelsäure.

($H_2SO_4$ = Äquiv. Gew. $\frac{98}{2}$ = 49.)

50 Gramm reine konzentrierte Schwefelsäure werden allmählich unter Umrühren in 200 $cm^3$ Wasser gebracht und auf 1 Liter mit Wasser verdünnt. Die Lösung wird tüchtig durchgeschüttelt und längere Zeit stehen gelassen.

Um diese Lösung richtig zu stellen, werden 10 $cm^3$ davon mit Wasser verdünnt, unter Zusatz von Phenolpthalein als Indikator bis zur Neutralisation mit einer gut gestellten Normal-Kalilauge titriert.

Es wurden z. B. zur Neutralisation von 10 $cm^3$ hergestellter Säure 12 $cm^3$ Normal-Kalilauge notwendig, so müssen je 100 $cm^3$ der Säure durch Zusatz von 20 $cm^3$ destillierten Wassers verdünnt werden.

Nach der erfolgten Verdünnung wird die Säure nochmals geprüft.

Durch Verdünnung von 100 $cm^3$ der normalen Lösung auf 1 Liter erfolgt eine $^1/_{10}$ normale Lösung.

### *c)* Normal- und $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure.

(H Cl — Äquiv. Gew. 36·5.)

150 Gramm reiner konzentrierter Salzsäure des Handels vom spezifischen Gewichte 1·125 werden auf 1 Liter mit destilliertem Wasser verdünnt und gut durchgeschüttelt längere Zeit stehen gelassen.

10 $cm^3$ dieser Lösung werden mit Wasser verdünnt und nach Zusatz von Phenolpthalein als Indikator mit einer Normal-Kalilauge bis zur Rotfärbung titriert.

Es wird sich zeigen, daß die bereitete Säure stärker ist und man wird dieselbe durch entsprechenden Zusatz von destilliertem Wasser soweit verdünnen müssen, bis 10 $cm^3$ derselben zur Neutralisation genau 10 $cm^3$ $^1/_{10}$-Normallauge verbrauchen.

Durch Verdünnung derselben Säure auf das Zehnfache erfolgt eine $^1/_{10}$ normale Lösung.

## § 31. Fällungsmethoden.

Diese verlaufen unter Bildung von Niederschlägen. Bei den in der Harnanalyse vorkommenden Fällungsmethoden bedient man sich stets eines Indikators, der durch eine Farbenänderung den Schluß der Reaktion anzeigt.

(Bestimmung von Chlornatrium, Phosphorsäure, Zucker s. u.)

Bereitung der zur Ausführung verschiedener Fällungsmethoden nötigen Lösungen:

### *a)* $^1/_{10}$-Normal-Silbernitratlösung.

($Ag\,NO_3$ = Äquiv. Gewicht 170.)

Das Silbernitrat ist im Handel rein zu haben und bildet eine beständige Verbindung. Es ist daher die Bereitung einer $^1/_{10}$-Normallösung sehr einfach.

17 Gramm Silbernitrat werden in einem Literkolben mit etwas Wasser aufgelöst und auf 1 Liter aufgefüllt.

1 $cm^3$ dieser Lösung = 17 Milligramm $Ag\,NO_3$.

### *b)* $^1/_{10}$-Normal-Rhodanammoniumlösung.

($NH_4\,CNS$ = Äquiv. Gewicht 76.)

Ammoniumrhodanid ist ein hygroskopisches Salz, aus welchem direkt durch Abwiegen des Äquivalentgewichtes und Auflösen im Wasser, wie es z. B. bei Silbernitrat der Fall war, die normale Lösung nicht hergestellt werden kann.

Man wiegt daher anstatt 7·6 etwa 10 Gramm desselben ab und löst auf 1 Liter auf.

Diese Lösung wird entschieden stärker als $^1/_{10}$-normal und muß daher zuerst gestellt werden.

Man ermittelt die Stärke dieser Lösung in folgender Weise:

10 $cm^3$ $^1/_{10}$-Normal-Silbernitratlösung werden mit etwa 2 $cm^3$ Eisenalaunlösung (R. 17) als Indikator versetzt, etwas verdünnte Salpetersäure zugegeben und ungefähr mit 50 $cm^3$ destilliertem Wasser verdünnt.

Darauf wird mit der bereiteten Rhodanammoniumlösung unter Umschwenken so lange titriert, bis eine rotbraune Färbung eintritt.

Wenn nun z. B. bis zur Rotfärbung bloß 9 $cm^3$ der Rhodanammoniumlösung verbraucht wurden, so werden 900 $cm^3$ dieser Lösung auf 1 Liter verdünnt und nochmals versucht, ob 10 $cm^3$ der Rhodanammoniumlösung genau 10 $cm^3$ Silbernitrat gleichwertig sind.

Die Rhodanammoniumlösung hält sich längere Zeit unverändert. Allenfalls ist dieselbe von Zeit zu Zeit in der eben angegebenen Weise mit Hilfe der Silbernitratlösung auf ihren Gehalt zu prüfen.

*c)* **Fehling'sche Lösung zum quantitativen Nachweis der Dextrose.**

Die Reduktion der Fehling'schen Lösung durch die Dextrose (§ 68 *b*, β) ist keine konstante, sondern von der Konzentration der Kupfer- sowie der Zuckerlösung abhängig. Man darf daher nur mit einheitlich gestellten Lösungen arbeiten.

Zu diesem Zwecke werden folgende Lösungen bereitet:

Lösung I. 34·64 Gramm gepulvertes Kupfersulfat $CuSO_4 + 5H_2O$, aus schönen unverwitterten Kristallen, werden unter Erwärmen in etwa 200 $cm^3$ destilliertem Wasser aufgelöst und die Lösung auf 500 $cm^3$ aufgefüllt.

Lösung II. 173 Gramm Seignettsalz (Kaliumnatriotartaricum) werden in 100 $cm^3$ einer Natronlauge von spezifischem Gewicht 1·34 (enthaltend 60 Gramm NaOH) aufgelöst und mit destilliertem Wasser auf 500 $cm^3$ ergänzt.

Beide Lösungen werden in getrennten, wohl verschlossenen Glasflaschen aufbewahrt und nur im Bedarfsfalle die nötige Menge zusammengemischt.

Gleiche Teile der Lösung I und II ergeben die Fehling'sche Lösung.

1 $cm^3$ dieser benötigt zur Reduktion 5 Milligramm Dextrose. Wenn eine alkalische Kupfersulfatlösung mit einer wässerigen Lösung

von Traubenzucker gekocht wird, so wird dieselbe unter gleichzeitiger Oxydation des Traubenzuckers reduziert.

Das Kupfersulfat wird dabei zu Kupferoxydul, welches sich als roter Niederschlag absetzt und bis dieses quantitativ ausgefällt ist, erscheint die obenstehende Flüssigkeit farblos (§ 68 *b*, β).

Falls reines, klein kristallinisches Kupfersulfat zur Bereitung der Lösung benützt wurde, braucht die Fehling'sche Lösung nicht eingestellt zu werden.

Falls die Lösungen I und II, wie oben angegeben, getrennt gehalten werden, halten sie sich eine lange Zeit unverändert.

Zweckmäßig wird man dieselben von Zeit zu Zeit nach Verlauf von etwa 2 Monaten auf ihre Wertigkeit prüfen.

Zu dem Zwecke werden 0·5 Gramm reiner Dextrose auf 100 $cm^3$ destillierten Wassers gelöst.

1 $cm^3$ dieser Lösung enthält daher 5 Milligramm Dextrose. 10 $cm^3$ Kupfersulfat und 10 $cm^3$ Seignettsalzlösung werden mit Wasser auf etwa 50 $cm^3$ verdünnt und mit der bereiteten Dextroselösung bis zur vollständigen Entfärbung der Flüssigkeit (§ 68 *b*, β) titriert.

Es müssen, falls die Lösung von Kupfersulfat noch unverändert war, genau 20 $cm^3$ der Dextroselösung verbraucht werden.

Sollte eine vollständige Reduktion schon früher, z. B. bei Verbrauch von 18 $cm^3$ Dextroselösung stattgefunden haben, so muß zuerst der Titre der Fehling'schen Lösung berechnet werden.

(18 $cm^3$ Dextrose-Lösung = 18 × 5 Milligramm = 90 Milligramm Dextrose).

$$20 : 90 = 1 : x$$

$x$ (1 $cm^3$) = 4·5 Milligramm Dextrose.

Der Titre wird auf der Signatur bezeichnet und bei späteren Arbeiten berücksichtigt oder, was zweckmäßiger erscheint, eine frische Lösung bereitet und so auf Dextrose gestellt, daß 1 $cm^3$ dieser genau 5 Milligramm Dextrose entspricht.

### *d)* Urannitratlösung.

(1 $cm^3$ = 5 Milligramm $P_2O_5$.)

Man bereitet sich folgende Lösungen:

1. Urannitratlösung. 35 Gramm käufliches Urannitrat werden auf 1 Liter destillierten Wassers aufgelöst.

2. Ammoniumacetatlösung. 100 Gramm kristallisiertes Ammoniumacetat werden im Wasser aufgelöst, mit 100 $cm^3$ 30%iger Essigsäure versetzt und auf 1 Liter verdünnt.

3. Natriumammoniumphosphatlösung. 1 $cm^3$ = 5 Milligramm $P_2O_5$. 14·718 Gramm chemisch reines, lufttrockenes Phosphorsalz werden in Wasser gelöst und auf 1 Liter aufgefüllt.

Titrestellung der Urannitratlösung. 30 $cm^3$ der Natriumammoniumphosphatlösung (150 *mg* $P_2O_5$ entsprechend) werden in einem Kochkolben mit 10 $cm^3$ Ammoniumacetatlösung und etwa ebensoviel Wasser versetzt, einige Kubikzentimeter Cochenilletinktur (R. 15) zugegeben und in der Siedehitze mit der Urannitratlösung so lange titriert, bis die ursprüngliche rote Färbung in Grün umschlägt (§ 53 *b*).

Man wiederholt, um sicher zu sein, nochmals die Probe und verdünnt, falls nötig, die Urannitratlösung.

Man hätte z. B. verbraucht für 30 $cm^3$ Phosphorsalzlösung blos 28 $cm^3$ Urannitratlösung, so versetzt man je 280 $cm^3$ dieser mit 20 $cm^3$ Wasser.

Die Urannitratlösung bleibt lange Zeit unverändert, allenfalls wird dieselbe in der beschriebenen Weise von Zeit zu Zeit geprüft und der richtige Titre auf der Signatur notiert.

## § 32. **Jodometrische Methoden.**

Da das Jod, sowie auch die Jodverbindungen sehr schnell und quantitativ auf viele Verbindungen reagieren, indem entweder das freie Jod gebunden oder das gebundene Jod in Freiheit gesetzt wird, bedient man sich gerne zum quantitativen Nachweis mancher Körper der jodometrischen Methoden.

Das freie Jod läßt sich leicht quantitativ mittels einer Natriumhyposulfit- (Natriumthiosulfat-) Lösung nachweisen.

Es entspricht 1 Teil Jod 1 Teil Natriumthiosulfat. Wenn das letztere auf das Jod einwirkt, bildet sich Jodnatrium und tetrathionsaures Natrium und die Jodlösung wird entfärbt:

$$2\,Na_2S_2O_3 + 2\,J = 2\,Na\,J + Na_2S_4O_6.$$

Bei den jodometrischen Methoden wird als Indikator Stärkekleister (R. 66) benützt, welcher, so lange freies Jod vorhanden ist,

intensiv blau gefärbt erscheint, falls durch Zusatz von Thiosulfat das Jod gebunden wird, entfärbt sich die Flüssigkeit.

Die jodometrische Methode wird bei dem quantitativen Nachweis von Aceton (§ 55 *b*) und Acetessigsäure verwendet.

Die nötigen Lösungen:

### *a)* $^1/_{10}$-Normal Jodlösung.

(J = Äquiv. Gew. 127.)

12·7 *g* chemisch reines (eventuell frisch sublimiertes) Jod werden genau in einem Wägegläschen (§ 15 *a*) abgewogen, mit 20 *g* Jodkalium in einer Reibschale unter Zusatz von 100 $cm^3$ Wasser (in kleinen Quantitäten) zu vollkommener Auflösung gebracht und die Lösung mittels eines Trichters in einen Literkolben hineingegossen. Die eventuell in der Reibschale übrig gebliebenen Jodkörnchen sind nochmals mit wenig Jodkali zu verreiben und, mit Wasser aufgelöst, der Flüssigkeit zuzugeben.

Die Reibschale sowie der Trichter werden mit destilliertem Wasser in den Kolben abgespritzt und der Inhalt auf 1 Liter aufgefüllt.

### *b)* $^1/_{10}$-Normal-Thiosulfatlösung.

(Natriumthiosulfat $Na_2S_2O_3 + 5\,H_2O$ = Äquiv. Gew. 248.)

Das Natriumthiosulfat ist nicht vollkommen beständig und es wird eine etwas stärkere Lösung bereitet und auf die Jodlösung eingestellt.

25 *g* Thiosulfat werden auf 1 Liter Wasser aufgelöst und etwa 1 Tag gut umgeschüttelt stehen gelassen.

10 $cm^3$ dieser Lösung werden mit Wasser verdünnt und mit $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung unter Zusatz von Stärkekleister (R. 66) als Indikator zur Blaufärbung titriert.

Die Reaktion verlauft nach der Formel:

$$2\,Na_2S_2O_3 + J_2 = Na_2S_4O_6 + 2\,NaJ.$$

Es wird sich herausstellen, daß die bereitete Natriumthiosulfatlösung zu stark ist und man wird dieselbe soweit verdünnen, bis 1 $cm^3$ dieser genau 1 $cm^3$ $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung entfärbt.

BOYLE
DEC 8 1916
LIBRARY

Die Thiosulfatlösung ist vor Licht zu schützen und nicht zu lange aufzubewahren.

## § 33. Oxydationsmethode.

Bei dieser wird eine Lösung von Kaliumhypermanganat (Chamäleon) verwendet.

Die Vorteile dieser Lösung beruhen darauf, daß das Kaliumhypermanganat als ein an Sauerstoff sehr reicher Körper in der Siedehitze nach Zusatz von Schwefelsäure seinen Sauerstoff abgibt und sich dabei in niedere Oxyde umwandelnd, auch die rote Farbe verliert. Deswegen wird ein Zusatz eines Indikators nicht nötig, da das Chamäleon selbst als Indikator fungiert und sich so lange entfärbt so lange noch organische Körper vorhanden sind.

Die Zersetzung des Chamäleon geht nach folgender Formel vor sich:

$$2\,Mn\,O_4\,K + 3\,H_2\,SO_4 = 2\,Mn\,SO_4 + K_2\,SO_4 + 5\,O + 3\,H_2\,O.$$

In der Harnanalyse wird die Chamäleon-Methode zum quantitativen Nachweis von Oxalsäure (§ 64 *a*) benützt.

Die hiezu nötigen Lösungen sind:

Chamäleonlösung 1:1000.
Verdünnte Schwefelsäure 1:5.

### *a)* $^1/_{10}$-Normal-Oxalsäurelösung.

(Oxalsäure $C_2\,H_4\,O_4 + 2\,H_2\,O$ = Äquiv. Gew. $\frac{126}{2} = 63$.)

Die Oxalsäure des Handels ist nicht immer vollkommen rein, sie muß daher aus einer heißgesättigten wässerigen Lösung durch Umkristallisieren gewonnen werden. Die lufttrockene, zwischen Fließpapier getrocknete Säure (trockene Säure darf an den Wänden des Becherglases nicht haften) wird zur Bereitung der Lösung gebraucht.

6·3 *g* dieser Säure werden in einem Literkolben in etwas Wasser aufgelöst und bis zur Marke aufgefüllt.

1 $cm^3$ dieser Lösung entspricht 6·3 *mg* Oxalsäure. Diese Lösung soll zweckmäßig in dunkeln Flaschen aufbewahrt werden,

da die stets allmählich vor sich gehende Zersetzung durch das Sonnenlicht befördert wird.

Die Lösung ist nicht beständig und muß von Zeit zu Zeit auf ihre Stärke geprüft werden.

Um eine Oxydationsmethode durchführen zu können, muß jedesmal der Wert der Chamäleonlösung mittels $^1/_{10}$-Normal-Oxalsäure bestimmt werden.

Dies geschieht folgendermaßen:

In einem Becherglas werden 10 *cm*³ $^1/_{10}$-Normal-Oxalsäure abgemessen, mit 100 *cm*³ destilliertem Wasser verdünnt, 5 *cm*³ verdünnte Schwefelsäure zugesetzt und bis zum Sieden erhitzt. Darauf wird in der Siedehitze aus einer Bürette so lange Chamäleon zufließen gelassen, so lange sich die Lösung entfärbt. Erscheint die Flüssigkeit schwach rosa, so ist die Reaktion beendet.

Man liest die verbrauchte Menge Chamäleon ab und berechnet daraus wieviel Milligramm Oxalsäure 1 *cm*³ Chamäleon bis zum Entfärben braucht.

Z. B.: Es wurden verbraucht 30 *cm*³ Chamäleonlösung

*mg* Oxalsäure $\underline{63 : 30 \quad x : 1}$

$x = 2{\cdot}1$ *mg* Oxalsäure

1 *cm*³ Chamäleon braucht 2·1 *mg* Oxalsäure zur Entfärbung.

Normal-Oxalsäure wird aus der gereinigten Oxalsäure (siehe oben) durch Auflösen von 63 *g* derselben auf 1 Liter bereitet. Da sich die Oxalsäure in chemisch reinem Zustande gewinnen läßt, wird sie zur Stellung der Normal-Lauge dienen (§ 30 *a*).

# II. Spezieller Teil.

## § 34. Harn und Harnanalyse.

Unter »Harn« versteht man eine wässerige Ausscheidung derjenigen Produkte, welche vom Organismus als weiter unverwertbar abgeschieden werden.

Außer den durch die Nahrungsmittel dem Organismus zugeführten Körpern, welche später als Harnbestandteile denselben verlassen, werden auch manche als Medikamente gebrauchte Körper bald in unveränderter bald in veränderter Form abgeschieden und viele von ihnen kommen als den gewünschten Verlauf der Reaktion störende oder hemmende Substanzen bei der Harnuntersuchung in Betracht (§ 84).

Der Prozeß bei der Harnabscheidung ist folgender: Die Sekretion des Harnes erfolgt durch die Nieren, welche aus dem Blute solche Stoffe, welche auf den Organismus störend einwirken könnten, in flüssiger Form abscheiden.

Aus den Nierenkanälchen (Harnkanälchen) gelangt der Harn durch die Harnleiter (Ureteren) in die Harnblase und wird von dort durch die Harnröhre entleert.

Die dabei abgeschiedenen geformten Elemente der einzelnen Organe gelangen ebenfalls in den Harn und finden sich bei der mikroskopischen Untersuchung neben den schon während der Harnentleerung vorhandenen oder nachträglich abgeschiedenen Salzen und anderen Körpern vor (§ 85).

Das Verhältnis einzelner Körper ist im normalen Harne ein konstantes und es lassen daher eventuelle Abweichungen von dem-

selben auf verschiedene krankhafte oder abnormale Vorgänge im Organismus schließen.

Man verbindet mit der Harnanalyse den Zweck, durch die Bestimmung der mit dem Harne ausgeschiedenen Körper den Stoffwechsel des gesunden und kranken Organismus zu messen und aus verschiedenen Anomalien die Ursache und eventuell den Verlauf einer Erkrankung festzustellen. Aus dem Vergleiche der chemischen Analyse mit dem mikroskopischen Befunde ist es dem Arzte möglich viele Schlüsse zu ziehen und es ist die Aufgabe des Untersuchenden, demselben alles, was von Wichtigkeit erscheint, mitzuteilen. Die Anleitung zur Untersuchung folgt am Schlusse des Büchleins.

## § 35. **Veränderungen, welche der Harn erleidet.**

Ein normaler, frisch gelassener Harn besitzt eine saure Reaktion, welche er längere Zeit, mitunter in kühler Jahreszeit, mehrere Tage lang behält.

Ein solcher Harn setzt nicht selten ein Sediment ab, welches harnsaure Salze, Harnsäure und oxalsauren Kalk enthält.

Bei hoher Sommertemperatur geht die saure Reaktion des Harnes bald in eine alkalische über.

Es handelt sich dabei um eine Zersetzung des Harnstoffes (durch Pilze und Bakterien), welcher dabei in Kohlensäure und Ammoniak gespalten wird.

Falls eine solche Zersetzung schon in der Harnblase stattgefunden hat, wird ein alkalisch reagierender Harn (Ammoniumkarbonat enthaltend, § 43) abgeschieden.

Die Veränderung der Reaktion erfolgt natürlicherweise im Harne nicht auf einmal, sondern sie fängt in unteren Schichten desselben an und schreitet allmählich nach aufwärts.

Man kann diese Veränderung in chrysophansäurereichen Harnen (§ 84) bei beginnender alkalischer Reaktion schön verfolgen. Die oberen Schichten erscheinen noch orangegelb gefärbt, während die unteren schon rot sind.

Diese Erscheinung ausgenommen, werden die alkalischen Harne heller gefärbt, sie trüben sich und scheiden bald ein reiches Sediment

ab, welches meistens amorphe Phosphate, harnsaures Ammon, phosphorsaure Ammon-Magnesia, eventuell auch oxalsauren Kalk enthält. Außerdem sind in solchen Sedimenten zahlreiche Bakterien vorhanden.

## § 36. **Verhütung der Zersetzung des Harnes.**

Um den Harn vor Zersetzung zu schützen, werden verschiedene Mittel empfohlen, unter anderen Phenol, Salicylsäure, Formalin und Thymol. Keines von diesen Konservierungsmitteln ist zu empfehlen, da hiedurch die chemische Untersuchung wesentlich erschwert wird (§ 84).

Es wird ebenfalls ein Zusatz von Salzsäure bis zur stark sauren Reaktion empfohlen. Auch dieser macht eine spätere Untersuchung (Chloride, Harnsäure u. a.) unmöglich. Das beste ist, wenn es sich darum handelt, den Harn kurze Zeit zu konservieren, denselben in gut gereinigten, bedeckten Gefäßen an einem kühlen Orte aufzubewahren.

Bei Versendungen des Harnes, besonders im Sommer, ist es ratsam, denselben mit einigen Tropfen Chloroform zu versetzen. Vor der Untersuchung wird das Chloroform am Wasserbade verjagt.

## § 37. **Menge.**

Die normale Tagesmenge des ausgeschiedenen Harnes schwankt zwischen 1—2 Liter. Gewöhnlich wird das Mittel, 1500 $cm^3$, als normal bezeichnet.

Die im Texte angeführte normale Tagesmenge bezieht sich immer auf dieses Quantum.

Es ist selbstverständlich, daß bei einer reichlichen Zufuhr von Flüssigkeiten dasselbe bedeutend erhöht, im entgegengesetzten Falle vermindert wird.

Eine pathologische Vermehrung des Harnes wird als Polyurie, eine verminderte Ausscheidung als Oligurie bezeichnet. Letztere kann sogar so weit schreiten, daß gar kein Harn abgeschieden wird. Solche Fälle werden als Anurie bezeichnet.

Das Harnquantum wird in graduierten Zylindern gemessen (Fig. 29). Die Bestimmung der Tagesmenge soll nie unterlassen werden, da es von großer Wichtigkeit erscheint, die Menge der ausgeschiedenen Körper nicht nur in Prozenten, sondern auch auf die Tagesmenge berechnet zu wissen.

Um die tägliche Harnmenge zu bestimmen, läßt man die betreffende Person um 8 Uhr früh urinieren. Dieser Anteil wird weggeschüttet und von nun an läßt man die ganze tägliche Harnmenge bis zum nächstfolgenden Tage sammeln. Dabei darf nicht vergessen werden, daß auch der bei der Defäkation entleerte Harn zu sammeln ist.

Mit einem Fläschchen Harn, der noch dazu nur aus einem Tagesanteil besteht, darf man sich bei einer chemischen Untersuchung des Harnes nicht zufriedenstellen, da die Zusammensetzung desselben während des Tages ungemein wechselt.

Falls nicht die ganze Tagesmenge eingeschickt wird, muß wenigstens ein Teil des gut durchgemischten Tagesquantums mit der Angabe desselben zur Untersuchung vorliegen.

Das Volumen des Harnes kann, wenn sein spezifisches Gewicht (§ 44) bestimmt wurde, leicht auch in Gewichtsteilen ausgedrückt werden.

Es entsprechen z. B. 1000 $cm^3$ des Harnes vom spezifischen Gewichte 1·030 = 1030 Gramm.

## § 38. **Farbe.**

Die normale Farbe des Harnes ist ein mehr oder weniger gesättigtes Gelb. Sie wird durch die Konzentration desselben wesentlich beeinflußt und so sind die Frühharne, welche konzentrierter sind, gewöhnlich viel dunkler als die während des Tages, besonders nach einer reichlichen Zufuhr von Flüssigkeiten gelassenen.

Ein saurer Harn, welcher längere Zeit an der Luft gestanden ist, dunkelt etwas nach. Die Ursache dessen ist noch nicht genau erklärt und dürfte auf die Oxydation der Harnfarbstoffe (§ 76) zurückzuführen sein.

Man unterscheidet blasse Harne, deren Farbe alle Nuancen von der Farblosigkeit bis zur strohgelben Farbe durchlaufen kann, normal gefärbte, die eine weingelbe bis bernsteingelbe Farbe besitzen, hochgestellte, die rotgelb bis rot gefärbt erscheinen und dunkle Harne, deren Farbe zwischen braun bis schwärzlich variiert.

Dunkelgefärbte normale Harne sind gewöhnlich reich an festen Bestandteilen (§ 44), zeigen ein hohes spezifisches Gewicht und besitzen eine stark saure Reaktion.

Ebenfalls dunkel erscheinen oft Harne, welche viel Urobilin oder Indikan enthalten (§§ 70 und 79).

Die Farbe des Harnes ist weiter durch verschiedene krankhafte Erscheinungen bedingt.

Harne, welche größere Mengen von Blut (§ 75) oder Hämoglobin (§ 75) enthalten, besitzen eine eigentümlich rote, mitunter ins grüne schimmernde, etwa an das Fleischwasser erinnernde Farbe.

Methämoglobinharne (§ 75) zeichnen sich durch ihre dunkelrote, die Hämatoporphyrinharne (§ 75) durch ihre hellrote Färbung aus.

Ziegelrot werden die Harne durch harnsaure Salze (Urate) (§ 65) gefärbt. Die letzteren scheiden sich beim Auskühlen des Harnes in Form eines reichlichen Sedimentes ab.

Die gelbgrüne oder bräunliche (bierbraune) Farbe des Harnes, welcher beim Schütteln einen gelbgefärbten Schaum bildet, rührt von Gallenfarbstoffen her (§ 78).

Durch Ausscheidung von Indigo (§ 70) in alkalischen Harnen, welches sich entweder in Form eines schillernden Häutchens auf der Oberfläche derselben absetzt oder im Sedimente in Form von blauen Körnchen oder Kristallen zu finden ist, wird die sehr seltene Blaufärbung des Harnes bedingt.

Bei Gegenwart von Melanin (§ 80) können die Harne mitunter eine dunkelbraune bis schwarze Färbung erhalten.

Alkalische Harne, welche noch dazu Eiweiß und viel Schleim enthalten, sind mitunter wachsgelb oder schwach grünlich gefärbt und opalisierend.

Milchig trübe Harne kommen bei Ausscheidung von Fett (§ 59) vor.

Nach Einfuhr von verschiedenen Medikamenten erhält der Harn mitunter auch diverse Färbungen.

So sind z. B. die Harne nach einer Medikation mit Körpern, welche Chrysophansäure enthalten (§ 84) intensiv goldgelb gefärbt, santoninhaltige Harne (§ 84) besitzen eine ähnliche Färbung.

Nach einer Medikation mit Thallin erscheint der Harn grüngelb, mit Antipyrin braunrot, Pyoktanin (Methylenblau) blaugrün bis blau. Mit Phenol, Resorcin, Gerbsäure u. a. intensiv braun bis schwarz u. s. w.

Um die Farbe des Harnes genau beurteilen zu können, filtriere man denselben, fülle ein etwa 5 *cm* weites Becherglas und betrachte im durchfallenden Lichte (man halte das Becherglas gegen das Fenster). Die Farbe wird je nach der früher angegebenen passenden Nuance angegeben.

## § 39. **Durchsichtigkeit.**

Normaler frischer Harn ist klar. Nach einigen Stunden trübt sich derselbe schwach und es bildet sich ein leichtes Wölkchen (nubecula), welches längere Zeit in dem Harne suspendiert bleibt und sich später zu Boden senkt. Dieses Wölkchen besteht aus Schleim, Schleimkörperchen und Plattenepithelien der Blase und der Harnröhre.

Harne, welche viel harnsaure Salze (§ 65) enthalten, werden zwar klar gelassen, trüben sich jedoch nach längerem Stehen und setzen mitunter ein reichliches, ziegelrot gefärbtes Sediment ab.

Solche Harne werden nach dem Erwärmen wieder klar. Die durch Phosphate (§ 53) getrübten Harne klären sich nach dem Erwärmen nicht, im Gegenteil wird die Trübung viel deutlicher und verschwindet erst nach Zusatz von Säuren.

Wird der Harn gleich trüb entleert, so handelt es sich gewöhnlich um krankhafte Veränderungen.

Die nähere Besichtigung des Sedimentes unter dem Mikroskope wird den erwünschten Aufschluß über die Ursache der Trübung geben.

Die Trübung kann herrühren von harnsauren und phosphorsauren Salzen, Eiter, Blut u. a.

Der Harn kann weiter auch durch Bakterien getrübt werden (Bacteriurie) oder durch suspendierte Fettröpfchen (Lipurie, Chylurie, § 59).

Bei der Bezeichnung der Durchsichtigkeit bedient man sich dreier Abstufungen: klare, schwach und stark trübe Harne.

## § 40. Konsistenz.

Die Konsistenz des Harnes ist eine dünnflüssige. Harne, welche viel Eiter enthalten, sind dickflüssig, ebensolche im alkalischen Zustande mitunter sogar gallertartig.

## § 41. Geruch.

Der Geruch eines normalen, frisch gelassenen Harnes ist fleischbrüheähnlich, cystinhaltige Harne (§ 60) riechen ammoniakalisch (urinös), ebenso riechen auch die Harne, welche in alkalische Reaktion übergegangen sind (§ 35). Faulig riechen die Harne bei großem Gehalte an Eiter, ausgesprochen fäkulent bei pathologischer Vermischung der Fäces zum Harne.

Auch Blut kann dem in Zersetzung begriffenen Harne einen sehr unangenehmen Geruch mitteilen.

Obstähnlich riechen die Harne, welche Aceton (§ 55) enthalten.

Durch die Medikation oder auch durch verschiedene Speisen können dem Harne höchst eigentümliche Gerüche einverleibt werden. So z. B. nach Einathmen oder Einnehmen von Terpentinöl riecht der Harn veilchenartig, nach Medikation mit Kopaiva, Kubeben u. a. gewürzartig. — Sehr unangenehm riecht der Harn nach Genuß von Spargel oder Knoblauch (nach Methylmerkaptan).

## § 42. Geschmack.

Der Geschmack des Harnes ist bitter, salzig, bei größeren Mengen von Harnzucker (Glycose) etwas süßlich.

Als weitere Eigenschaft des normalen Harnes sind noch zu erwähnen die schwache Ablenkung der Ebene des polarisierten Lichtes (§ 22) nach links (nie nach rechts) und seine Fähigkeit, im geringsten Maße die Kupferlösung (§ 68 *b*, β) zu reduzieren.

## § 43. Reaktion.

Ein normaler Harn reagiert sauer vermöge seines Gehaltes an saurem phosphorsauren Kali (auch Natrium). Falls neben diesem Salze auch das einfach saure Phosphat (Dinatriumphosphat) vorhanden ist, und zwar zu dem ersteren im bestimmten Verhältnisse, so kann der Harn auch amphoter reagieren. (Er bläut das rote und rötet das blaue Lackmuspapier.) Eine alkalische Reaktion zeigen die normalen Harne für gewöhnlich nicht.

Nach reichlichem Genuß von Vegetabilien oder kohlensauren Salzen reagiert mitunter auch ein normaler Harn alkalisch. Ein solcher Harn ist gewöhnlich reich an kohlensauren Salzen und braust nach Zusatz von Salzsäure stark auf.

Wenn schon im Körper die Zersetzung des Harnstoffes in Ammoniumkarbonat (§ 35) vor sich geht, wird ebenfalls ein alkalischer Harn produziert. Ein solcher ist immer trübe und pathologisch.

Falls die alkalische Reaktion durch Ammoniumkarbonat bedingt wurde, verschwindet die dadurch bewirkte Blaufärbung des roten Lackmuspapieres beim Trocknen; bei freien, im Harne vorhandenen Alkalien ist es nicht der Fall.

Ein ammoniumkarbonathaltiger Harn ist außerdem dadurch gekennzeichnet, daß, falls ein mit Salzsäure benetzter Glasstab über das Gefäß gehalten wird, weiße Nebel sich bilden (Chlorammonium).

Die Harne können also sauer, alkalisch oder amphoter reagieren, aber nie neutral.

Man kann im Harne den Grad der Acidität, respektive der Alkalizität approximativ durch Titration ermitteln:

Ausführung: Von der gemischten Tagesmenge, in der die eventuell abgeschiedene Harnsäure oder harnsaure Salze durch Erwärmen zur Auflösung gebracht wurden, werden 100 $cm^3$ abgemessen und in einem Becherglase mit $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge (§ 30 *a*) bis zur Endreaktion titriert. Als Indikator wird ein recht empfindliches Lackmuspapier (Tüpfelprobe) genommen und die Reaktion ist als beendet zu betrachten, wenn das Lackmuspapier weder rot noch blau gefärbt wird. Bei dem Resultat wird der Säuregrad, da

derselbe durch mehrere Säuren bedingt ist, einheitlich als Oxalsäure ausgedrückt.

1 $cm^3$ der verbrauchten $^1/_{10}$-normal KOH = 6·3 *mg* Oxalsäure.

Z. B.: 100 $cm^3$ verbrauchten 12 $cm^3$ $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge, 6·3 × 12 = 75·6 *mg* Säure, als Oxalsäure ausgedrückt: in 100 $cm^3$ Harn also 0·075%.

In derselben Art kann in alkalischen Harnen der Grad der Alkalizität mittels $^1/_{10}$-Normal-Oxalsäurelösung (§ 33 *a*) ermittelt werden.

Die Alkalizität wird in den verbrauchten Kubikzentimetern der $^1/_{10}$-Normal-Oxalsäure ausgedrückt.

Da die alkalische Reaktion auch durch Ammoniumkarbonat oder Karbonate der Alkalien verursacht werden kann, ist es empfehlenswert, zu dem abgemessenen Volumen Harn zuerst die $^1/_{10}$-Normal-Oxalsäure im Überschusse (bis zur sauren Reaktion) zuzugeben, zu erwärmen und dann erst mit $^1/_{10}$-Normal-Lauge zurückzutitrieren.

Z. B.: Bis zur sauren Reaktion wurden zugefügt
5 $cm^3$ $^1/_{10}$-Normal-Oxalsäure,
zurücktitriert 3 $cm^3$ $^1/_{10}$-Normal-Lauge,
folglich wurden 2 $cm^3$ $^1/_{10}$-Normal-Oxalsäure oder 6·3 × 2 = 12·6 *mg* Oxalsäure zur Neutralisation von 100 $cm^3$ Harn gebraucht.

Die Endreaktion bei beiden Bestimmungen ist vermöge des Gehaltes an sauer und alkalisch reagierenden Phosphaten nicht vollkommen genau, sie entspricht jedoch für vergleichende Bestimmungen vollkommen dem Zwecke.

## § 44. Spezifisches Gewicht und feste Bestandteile.

Die Bestimmung des Konzentrationsgrades oder des sogenannten spezifischen Gewichtes ist nach dem Abmessen des Tagesquantums die zweite Arbeit, welche wir bei der Harnuntersuchung vornehmen.

Das spezifische Gewicht des Harnes ist durch die Menge der darin befindlichen festen Bestandteile bedingt.

Durch reiche Zufuhr von Flüssigkeiten wird dasselbe wesentlich vermindert, im umgekehrten Falle bedeutend erhöht.

Der Morgenharn sowie auch der nach reichlicher Mahlzeit produzierte, ist immer konzentrierter als der zu einer anderen Tageszeit entleerte und zeigt daher ein höheres spezifisches Gewicht.

Bei erwachsenen, gesunden Menschen schwankt das spezifische Gewicht des Harnes in weiten Grenzen zwischen 1·005—1·030.

Solche Harne, welche über dasselbe hinausgehen, besonders dort, wo ihre Farbe auffallend licht erscheint, sind zuckerverdächtig.

Es dürfen jedoch aus dem spezifischen Gewicht allein ohne Berücksichtigung der produzierten Tagesmenge keine Schlüsse gezogen werden.

### *a)* Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes mit Pyknometer.

Dasselbe ist ein kleines, mit durchbohrtem, zu einer Kapillare ausgezogenen Glasstöpsel versehenes Fläschchen (Fig. 36).

Zur Bestimmung wird das Pyknometer sorgfältig gereinigt, im Exsikkator (§ 13) trocknen gelassen, gewogen und das Gewicht notiert.

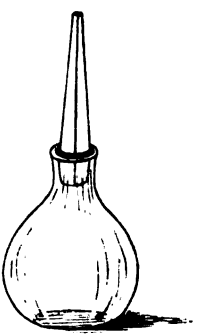


Fig. 36.

Daraufhin wird es mit destilliertem Wasser vollgefüllt bis ein Tropfen am Halse eine Kuppe bildet, mit dem Glasstöpsel versehen und die überschüssige Flüssigkeit, welche bei der Kapillare oben hervorgetreten, sorgfältig abgewischt. Allenfalls muß sich soviel Flüssigkeit in der Kapillare befinden, daß dieselbe voll ist.

Nun wird das Pyknometer samt dem Wasser gewogen, und das Gewicht des sich darin befindlichen Wassers ermittelt:

| | |
|---|---|
| Das Gewicht des Pyknometers samt Wasser | 15·280 *g* |
| das Pyknometer leer . . . . . | 5·150 *g* |
| das darin befindliche Wasser . . . . . | 10·130 *g* |

In derselben Weise wird das gut getrocknete Pyknometer mit dem fraglichen Harne gefüllt und das Gewicht desselben ermittelt:

| | |
|---|---|
| Das Gewicht des Pyknometers + Harn = | 15·300 |
| das Gewicht des Pyknometers allein | 5·150 |
| Harn allein | 10.150 |

Wenn nun das ermittelte Gewicht durch das des Wassers dividiert wird, resultiert das spezifische Gewicht des Harnes:

10·150 : 10·130 = 1·010 = spezifisches Gewicht des Harnes.

Die Bestimmung muß natürlicherweise bei derselben Temperatur vorgenommen werden.

Für praktische Zwecke ist es nicht nötig das spezifische Gewicht mittels eines Pyknometers zu bestimmen, da man sich zu diesem Zwecke geaichter Areometer, der sogenannten Urometer bedienen kann.

Immerhin ist die eben angegebene Methode mittels eines Pyknometers von Wichtigkeit, da man sich durch dieselbe die Sicherheit verschafft, daß das gekaufte Urometer auch richtig geaicht ist.

Man bestimmt das spezifische Gewicht des Harnes mittels des Urometers und kontrolliert diese Bestimmung ein- für allemal mit dem Pyknometer. Beide Werte müssen gleich sein.

Sollte das Urometer z. B. ein spezifisches Gewicht von 1.009 gezeigt haben und durch das Pyknometer wurde (natürlich bei derselben Zimmertemperatur) ein solches von 1·010 ermittelt, so werden wir in Hinkunft bei der areometrischen Bestimmung einen Teilstrich weniger abzulesen haben oder umgekehrt.

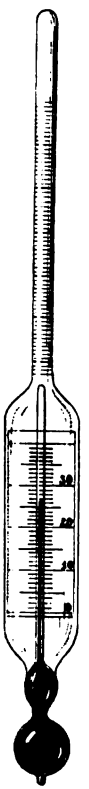


Fig. 37.

### *b)* Bestimmung des spezifischen Gewichtes mit Urometer.

Als Urometer bezeichnete Apparate sind Areometer, welche für das spezifische Gewicht des Harnes eingeteilt sind. Ihre Spindel trägt die Einteilung von 1·000 bis 1·050 und die Teilstriche sind soweit auseinander entfernt, daß sie ein bequemes Ablesen gestatten (Fig. 37).

Urometer für genauere Bestimmungen sind noch mit einem Thermometer versehen, an dem durch einen roten Strich die normale Temperatur markiert ist. Urometer ohne Thermometer sind für eine Temperatur von 15° C. graduiert und es soll daher der zu untersuchende Harn auf diese Temperatur gebracht werden.

Als Gefäß für den zu messenden Harn dient ein enger, etwa 12 bis 15 *cm* hoher Zylinder, in welchem das Urometer in der Flüssigkeit frei schwimmen kann, ohne die Wände zu berühren. Dieses wird mit dem Harne ungefähr bis zu $^3/_4$ gefüllt und das Urometer eingesenkt. Sollte sich auf dem Harne Schaum aufgesetzt haben, so muß derselbe früher mit einem Filtrierpapier beseitigt werden. Schwimmt das Areometer vollständig frei im Harne, so liest man, indem man das Auge mit der Flüssigkeit in eine Ebene bringt, ab.

Bei den Urometern, welche mit einem Thermometer versehen sind, ist für je 3 Grade über die normale Temperatur etwa ein Areometergrad (Teilstrich) zuzuaddieren, für je 3 Grade unterhalb der normalen Temperatur 1 Grad abzuziehen.

Aus dem spezifischen Gewichte des Harnes können mit hinreichender Genauigkeit die darin befindlichen festen Bestandteile berechnet werden, wenn man die zweite und dritte Dezimale des spezifischen Gewichtes mit dem Faktor von Haesser 0·233 (für Erwachsene) oder nach Rouge 0·166 (für Kinder) multipliziert.

Auf diese Art erhält man die Menge der festen Bestandteile in Prozenten.

Z. B.: Das spezifische Gewicht des Harnes beträgt 1·015.

$0{\cdot}233 \times 15 = 3{\cdot}49\%$ oder für ein normales Tagesquantum 52·4 *g*.

Ebenfalls kann eine bestimmte Menge Harn in einer früher gewogenen Platinschale am Wasserbade bis zur Trockene verdampft (§ 1), der Rückstand im Trockenkasten getrocknet, im Exsikkator ausgekühlt und bis zur Gewichtskonstanz (§ 16) gewogen werden.

Die oben angegebene Methode, welche die Bestimmung der festen Bestandteile durch Berechnen aus dem spezifischen Gewichte ermöglicht, ergibt ganz befriedigende Resultate.

Die Asche des Harnes beträgt 1·3 bis 2%.

## § 45. **Bestandteile des Harnes.**

Dieselben werden in zwei Gruppen geteilt, und zwar in die normalen und abnormalen (pathologischen) Bestandteile.

Angenommen, daß die normale Harnmenge pro Tag 60 *g* feste Bestandteile enthält, so fallen davon 35 *g* auf die organischen und 25 *g* auf die anorganischen Körper.

Zu den normalen Bestandteilen sind zu zählen:

Organische Körper:

| | pro Tagesmenge in Grammen | in Prozenten |
|---|---|---|
| Harnstoff . . . . . | 30 | 2 |
| Harnsäure . . . . . | 0·6 | 0·04 |
| Kreatinin . . . . . | 0·8 | 0·054 |
| Zusammen . . | 31·4 | — |

Weiters sind zu erwähnen: Xanthinkörper, Oxalsäure, flüchtige Fettsäuren, Hippursäure, gepaarte Schwefelsäuren, (Phenol-, Indoxyl-, Skatoxyl- und andere Schwefelsäuren), Harnfarbstoffe, Fermente, verschiedene stickstoffhältige Körper u. a., welche zusammen den Rest auf 35 *g* ergänzen.

Anorganische Körper:

| | pro Tagesmenge in Grammen | in Prozenten |
|---|---|---|
| Chlornatrium (Na Cl) . | 15 = 9·35 H Cl = | 1 = 0·62 H Cl = |
| Schwefelsäure ($SO_3$) . . | 2·5 | 0·17 |
| Phosphorsäure ($P_2O_5$) . | 2·5 | 0·17 |

| | pro Tagesmenge in Grammen | in Prozenten |
|---|---|---|
| Salpetersäure ($N_2O_5$) . | weniger als 0·1 | — |
| Kalium ($K_2O$) . . . . | 3·0 | 0·2 |
| Ammoniak ($NH_3$) . . | 0·7 | 0·046 |
| Magnesia (MgO) . . . | 0·5 | 0·03 |
| Kalk (CaO) . . . . . | 0·3 | 0·02 |
| Eisen (Fe) . . . . . | 0·01 | — |
| Zusammen . . | 24·61 | — |

Zu den wichtigsten pathologischen Bestandteilen des Harnes sind zu zählen:

Eiweiß (Pepton, Propepton), Traubenzucker, Lävulose und andere Zuckerarten, Aceton, Acetessigsäure und β-Oxybuttersäure, Blut und Blutfarbstoffe, Melanin, Gallenfarbstoffe, Gallensäuren, Cholestearin, Fett, Leucin, Tyrosin, Cystin und Schwefelwasserstoff.

## Anorganische Bestandteile des Harnes.

### § 46. Ammoniak $NH_3$.

(Äquiv. Gewicht 17.)

Ammoniak ist ein normaler Harnbestandteil und seine Ausscheidung beträgt 0·6—0·8 Gramm pro Tag. Bei manchen Krankheiten findet eine vermehrte Ausscheidung von Ammoniak statt.

### *a)* Qualitativer Nachweis.

Eine Medizinflasche (Fig. 38) wird bis zur Hälfte mit Harn gefüllt, dem etwas Kalkmilch oder Kalilauge zugesetzt wurde und darauf mit einem unten aufgeschnittenen Korkstöpsel, in dem sich ein Streifen mit destilliertem Wasser befeuchteten Kurkuma- oder roten Lackmuspapieres befindet, verstopft, so daß der Papierstreifen lose in den Flaschenhals hängt. Es wird bald im ersten Falle eine Bräunung des Kurkumapapieres, im zweiten Falle eine Bläuung des roten Lackmuspapieres auftreten.

Fig. 38.

Ebenfalls kann der qualitative Nachweis von Ammoniak erbracht werden, wenn man den Harn wie oben mit Kalkmilch oder Lauge versetzt und einen in Salzsäure getauchten Glasstab darüberhält. (Nebelbildung durch Chlorammonium verursacht.)

### *b)* Quantitativer Nachweis.

Derselbe beruht auf dem früher erwähnten Umstande, daß das Ammon durch starke Alkalien aus seinen Verbindungen herausgetrieben und daraufhin quantitativ in einer früher genau abgemessenen Menge Säure von bekanntem Gehalt aufgefangen wird.

Da durch das Ammoniak ein Teil der Säure neutralisiert wird, kann durch Ermitteln der noch vorhandenen Säure der an das Ammoniak gebundene Teil und aus diesem auch das Ammoniak berechnet werden.

#### α) Methode von Schloessing-Neubauer.

25 Gramm eines filtrierten Harnes werden in eine flache Schale gebracht. Auf derselben befindet sich ein Dreieck und auf dieses aufgestellt eine zweite Schale, in welche 10 $cm^3$ einer $^1/_{10}$-Normal-Schwefelsäure (§ 30 *b*) gebracht werden (Fig. 39).

Fig. 39.

Beide Schalen werden auf eine mattgeschliffene Glasplatte gestellt und daraufhin in die untere Schale (Harn) etwa 10 bis 20 $cm^3$ Kalkmilch (R. 32) zugesetzt und das ganze mit einer gut schließenden unten abgeschliffenen Glasglocke bedeckt.

Nach zwei- bis dreitägigem Stehen wird die Schwefelsäure mit einer $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge unter Zusatz von einigen Tropfen Cochenilletinktur als Indikator zurücktitriert.

Berechnung: In der Schale befanden sich

$10 cm^3$ $^1/_{10}$-Normal-Schwefelsäure,

zum Zurücktitrieren wurden gebraucht $2 cm^3$ $^1/_{10}$-Normal-Lauge,

folglich wurden $8 cm^3$ $^1/_{10}$-Normal-Schwefelsäure gebunden.

1 $cm^3$ $^1/_{10}$-Normal-Schwefelsäure = 1·7 *mg* $NH_3$.

$1{\cdot}7 \times 8 = 13{\cdot}6$ *mg* in 25 $cm^3$ Harn = 54·4 *mg* in 100 $cm^3$,

oder: 0·054%.

Diese Methode ist recht brauchbar, aber sie dauert zu lange und wird daher gerne durch die folgende ersetzt:

### β) Methode von Wurster.

In einen weithalsigen Kochkolben von etwa 500 $cm^3$ Inhalt werden 50 $cm^3$ Harn gebracht und derselbe mit einem Kautschukstöpsel, der zwei Bohrungen trägt, versehen. In einer der Bohrungen befindet sich ein zylindrischer, mit einem Sperrhahn versehener Schütteltrichter (etwa 100 $cm^3$ fassend) mit Barytwasser (R. 10) gefüllt, in der anderen ein knieförmig gebogenes Röhrchen, welches mit einem Liebigschen Kühler verbunden ist (Fig. 40).

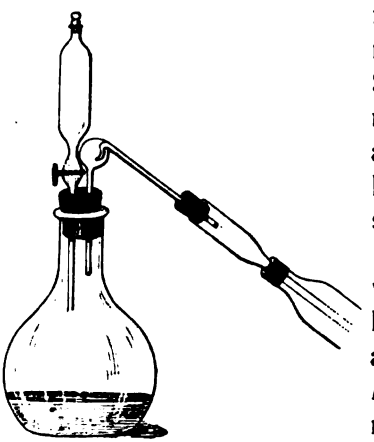


Fig. 40.

An dem Vorstoß des Kühlers wird mittels eines luftdicht passenden Kautschukstöpsels eine Saugflasche angebracht, in der sich eine gemessene Menge (50 $cm^3$) $^1/_{10}$-Normal-, eventuell noch mit destilliertem Wasser verdünnte Schwefelsäure befindet. Am

Vorstoß bringt man mittels eines Kautschukschlauches ein Glasröhrchen so an, daß dasselbe in die Säure hineinragt.

Nachdem man den ganzen Apparat in angegebener Weise montiert hat, wird der Sperrhahn des Schütteltrichters geöffnet und das Barytwasser dem Harne zufließen gelassen.

Der Hahn wird wieder abgesperrt und die Flüssigkeit in die Vorlage abdestilliert. Dabei wird mit einer gut gehenden Luftpumpe evakuiert.

Nach etwa einer Viertelstunde ist der Prozeß zu Ende und es wird, wie bei der früheren Methode, der Gehalt an Ammoniak ermittelt.

In der Vorlage befanden sich 50 $cm^3$ $^1/_{10}$-Normal-Schwefelsäure, bis zur Endreaktion wurden gebraucht 34 $cm^3$ $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge,

somit verbraucht 16 $cm^3$ $^1/_{10}$-Normal-Schwefelsäure.

$1{\cdot}7 \times 16 = 27{\cdot}2$ *mg* $NH_3$ in 50 $cm^3$ Harn $= 54{\cdot}4$ *mg* $NH_3$ in 100 $cm^3$,

oder: $0{\cdot}054\%$.

Da durch längeres Stehen des Harnes bei Eintreten der sogenannten alkalischen Gährung (§ 35) der Harnstoff Ammoniak abspaltet, muß immer, und besonders dort, wo sich der Harn schon an der Grenze der Reaktion befindet, sofort zur quantitativen Bestimmung desselben geschritten werden.

## § 47. Kalk und Magnesia Ca, Mg.

Die Abscheidung von Kalk und Magnesia beträgt bei Erwachsenen (bei gemischter Kost) 0·2—0·4 *g* Kalk als Ca O und 0·4 bis 0·5 *g* Magnesia als Mg O pro Tag.

Kalk und Magnesia kommen im Harne hauptsächlich an Phosphorsäure, nur zum Teil an Schwefelsäure und Kohlensäure gebunden vor.

Die phosphorsauren Verbindungen beider Salze werden in sauren Harnen in Lösung gehalten. In alkalischen (spontan oder auch durch Alkali-Zusatz) scheidet sich der größte Teil als Niederschlag in Form von phosphorsaurem Kalk, oxalsaurem Kalk und phosphorsaurer (Ammon-) Magnesia ab. (Atlas, Tafel I und II und hier Tafel I.)

Bedingung: Stark eiweißhaltige Harne müssen zuerst verascht werden. Die Asche wird mit heißer Salzsäure aufgelöst, mit Wasser

auf das ursprüngliche Volumen aufgefüllt und die Untersuchung, wie unten angegeben, ausgeführt.

Beide Bestimmungen werden in derselben Menge Harn vorgenommen. Zuerst wird der Kalk als oxalsaurer Kalk, dann die Magnesia als phosphorsaure Ammon-Magnesia ausgefällt.

### *a)* Bestimmung des Kalkes.

100 $cm^3$ des filtrierten (sauren) Harnes werden mit einigen Tropfen Essigsäure versetzt. (Falls der Harn alkalisch reagieren sollte, wird er zuerst mit Essigsäure neutralisiert und dann nochmals etwas Essigsäure zugesetzt.) Dazu werden einige Kubikzentimeter einer Lösung von oxalsaurem Ammon zugefügt und am Wasserbade etwa fünf Stunden lang stehen gelassen, wobei sich der gebildete Niederschlag von oxalsaurem Kalk vollkommen absetzt.

Daraufhin wird der Niederschlag quantitativ (§ 6) auf ein aschenfreies Filter gebracht und mit heißem Wasser nachgewaschen.

Das Filtrat sowie auch das Waschwasser müssen für die Magnesium-Bestimmung aufbewahrt werden.

Das Filter mit dem Niederschlage wird getrocknet, in einem Porzellan- oder Platintiegel zuerst auf gewöhnlicher Flamme verascht, später am Gebläse geglüht (§ 12), im Exsikkator auskühlen gelassen und gewogen.

Bei schwachem Glühen zerfällt der oxalsaure Kalk zuerst in kohlensauren Kalk und Kohlenoxyd, welches entweicht:

$$COO-Ca-COO = CaCO_3 + CO \uparrow$$

Bei stärkerem Glühen entweicht aus dem kohlensauren Kalk noch die Kohlensäure und es erübrigt nur mehr das Calciumoxyd und wird als solches gewogen.

$$CaCO_3 = CaO + CO_2 \uparrow$$

Beispiel: Der Tiegel samt $CaO = 13{\cdot}480$,
der Tiegel allein $13{\cdot}460$.
Differenz $0{\cdot}020 = 20\,mg$ CaO,
in 100 $cm^3$ Harn $= 0{\cdot}02\%$. Pro Tagesmenge $0{\cdot}3$ $g$.

### *b)* Bestimmung der Magnesia.

Das Filtrat und das Waschwasser von der Calcium-Bestimmung werden mit ungefähr $^1/_3$ Volumen Ammoniak versetzt und etwa 12 Stunden stehen gelassen. Die Magnesia scheidet sich aus der Flüssigkeit, in welcher sie als das phosphorsaure Magnesia vorhanden war, nach Zusatz von Ammoniak als phosphorsaure Ammon-Magnesia ab.

Der Niederschlag wird quantitativ auf ein aschenfreies Filter gebracht und mit Ammoniakwasser (R. 5) nachgewaschen.

Das Filter wird getrocknet, verascht, geglüht und gewogen, so wie bei der Calcium-Bestimmung.

Die phosphorsaure Magnesia wird durch Glühen in pyrophosphorsaure Magnesia überführt, welche als eine feuerbeständige Verbindung durch weiteres Glühen keine Veränderung mehr erleidet.

Aus dem gewogenen Rückstande muß daher erst das Magnesiumoxyd berechnet werden:

Die gewogene pyrophosphorsaure Magnesia betrug 100 *mg*.

$$\underset{\text{Gefundene Menge:}}{\underline{Mg_2P_2O_7 : 2\,MgO}} = 100 : x$$

$$222 : 80 = 100 : x$$

$x = 0{\cdot}036$ *mg* MgO in 100 $cm^3$ Harn, oder: $0{\cdot}036\%$, pro Tag $0{\cdot}54$ *g*.

Man kann auch die gewogene pyrophosphorsaure Magnesia durch Multiplizieren mit dem Faktor 0·36 auf Magnesiumoxyd umrechnen.

## § 48. Salzsäure H Cl und Chlornatrium Na Cl.

(Äquiv. Gew. 36·5, 58·5.)

Während man die Phosphorsäure oder Schwefelsäure bei der analytischen Bestimmung als solche angibt, pflegt man bei der Bestimmung der Salzsäure nicht diese, sondern ihre Verbindung mit Na als Chlornatrium (Kochsalz) anzugeben, da erfahrungsgemäß beinahe die ganze Salzsäure im Harne an Natrium und nur ein kleiner Teil derselben an andere Metalle gebunden ist.

Die Ausscheidung des Chlornatriums ist bei normalen Zuständen durch die mit den Speisen zugeführte Menge desselben bedingt und beträgt bei gesunden Menschen pro Tag 15 *g*, also $1\%$.

Durch manche pathologische Verhältnisse kann die Menge desselben bedeutend herabgesetzt werden.

### *a)* Qualitativer Nachweis.

Der mit Salpetersäure angesäuerte Harn gibt nach Zusatz von Silbernitrat einen weißen, flockigen Niederschlag von Chlorsilber.

Die Reaktion verläuft folgend:

$$Ag\ NO_3 + Na\ Cl = Ag\ Cl + Na\ NO_3.$$

Da das Chlornatrium ein normaler Bestandteil des Harnes ist, so wird der qualitative Nachweis immer positiv ausfallen.

Bedingungen bei dem quantitativen Nachweis: Der Harn muß sauer reagieren und soll frei sein von Eiweiß, Jodiden und Bromiden, welch letztere durch Medikation zugeführt wurden.

Sollte der Harn eiweißhältig sein, so muß zuerst das Eiweiß ausgefällt werden (§ 74 *f*).

Direkt durch Ausfällen mittels Silbernitrat kann der Chlornatriumgehalt nicht bestimmt werden, da es im Harne noch andere Stoffe gibt, welche mit demselben gefällt werden und es muß somit der Harn in entsprechender Weise vorbereitet werden.

### *b)* Quantitative Bestimmung.

#### α) Methode nach Mohr.

Dieselbe beruht darauf, daß nach Zusatz von salpetersaurem Silber zu einer Chlornatriumlösung bei Gegenwart von neutralem, chromsaurem Kali zuerst alles Chlor als Chlorsilber gefällt wird und erst dann, bis dieses geschehen, das Chromsilber gebildet wird und durch die Färbung des rotbraunen Niederschlages die Endreaktion anzeigt.

Die Reaktion verlauft in der bei dem qualitativen Nachweis angebenen Weise.

Bedingung: Diese Methode gelingt nur in neutralen Lösungen und wird in der Asche des mit Soda und Salpeter eingedampften Harnes ausgeführt.

Durchführung: 10 $cm^3$ Harn werden in einem Porzellantiegel mit etwa 1 *g* reinem kohlensauren Natron und etwa 2 *g* chlor-

freiem Salpeter versetzt, am Wasserbade bis zur Trockene eingedampft und der Rückstand vorsichtig, anfangs gelinde, später stärker geglüht (§ 11).

Wenn die Schmelze einige Minuten flüssig war und ganz weiß geworden ist, läßt man sie erkalten, löst in Wasser auf und spült den Tiegelinhalt quantitativ mit destilliertem Wasser in ein Becherglas. Darauf säuert man schwach mit wenig Salpetersäure an und neutralisiert genau mit kohlensaurem Natron. Nach Zusatz von wenigen Tropfen einer Kaliumchromatlösung wird so lange mit einer $^1/_{10}$-Normal-Silbernitratlösung titriert, bis eine rotbraune Färbung entsteht.

Berechnung: 1 $cm^3$ $^1/_{10}$-Normal-Silbernitrat = 5·85 *mg* Chlornatrium. Bis zur Endreaktion wurden verbraucht 20 $cm^3$ $^1/_{10}$-Normal-Silbernitrat = 5·85 × 20 = 117 *mg* Chlornatrium in 10 $cm^3$ Harn, also 1170 *mg* in 100 $cm^3$ = 1·17%.

### β) Methode nach Volhard.

Dieselbe beruht darauf, daß die Salzsäure des Harnes nach dem Ansäuern mit Salpetersäure (um die Harnsäure, welche somit auch gefällt würde in Lösung zu erhalten) mit Silbernitrat im Überschusse ausgefällt wird und der Überschuß mit einer Lösung von Rhodanammonium unter Zusatz von Eisenalaun als Indikator zurücktitriert wird.

Die Reaktion verläuft folgend:

$$Ag\,NO_3 + CNS.\,NH_4 = Ag\,CNS + NH_4\,NO_3.$$

Wenn das ganze Silber als Rhodansilber ausgefällt ist, bildet das Rhodanammonium mit Eisenalaun das Rhodaneisen, welches rotbraun gefärbt erscheint und den Schluß der Reaktion anzeigt.

Aus dem verbrauchten Silbernitrat wird der Salzsäure-, resp. Chlornatriumgehalt berechnet.

Durchführung: In ein 100 $cm^3$ fassendes Kölbchen werden 10 $cm^3$ Harn abgemessen, etwa 5 $cm^3$ verdünnter Salpetersäure zugesetzt und darauf tropfenweise soviel 3%ige Kaliumpermanganatlösung zugegeben, bis nach dem Umschwenken die rote Farbe nicht mehr schnell verschwindet und der Harn hellgelb geworden ist.

Darauf läßt man genau 40 $cm^3$ $^1/_{10}$-Normal-Silbernitratlösung zufließen, füllt das Kölbchen mit destilliertem Wasser bis zur Marke auf, verschließt es mit dem Daumen und schüttelt durch.

Die Flüssigkeit wird auf ein trockenes Filter gebracht, von dem Filtrate 50 $cm^3$ in ein größeres Becherglas abgemessen und nach Zusatz von etwa 2 $cm^3$ Eisenalaunlösung und einer Messerspitze Harnstoff (um die eventuell vorhandene salpetrige Säure zu zerstören) mit einer $^1/_{10}$-Normal-Rhodanammoniumlösung bis zur Rotfärbung titriert.

Berechnung: Es wurden verbraucht bis zur Endreaktion 11·2 $cm^3$ Rhodanammoniumlösung.

(In den 50 $cm^3$ des Filtrates befanden sich 5 $cm^3$ Harn, beziehungsweise 20 $cm^3$ Silbernitratlösung.)

Also 20·0

11·2

8·8 $cm^3$ $^1/_{10}$-Normal-Silbernitratlösung wurden verbraucht.

1 $cm^3$ $^1/_{10}$-Normal-Silbernitrat = 5·85 *mg* Chlornatrium oder 3·65 *mg* Salzsäure

$8{\cdot}8 \times 5{\cdot}85 = 51{\cdot}48$ *mg* Na Cl in 5 $cm^3$ Harn,

also $51{\cdot}48 \times 20 = 102{\cdot}96$ *mg* in 100 $cm^3$, oder 1·03%.

Man kann den Prozentgehalt an Chlornatrium, falls genau nach der Vorschrift gearbeitet wurde, aus folgender Formel berechnen:

$$\% \text{ Na Cl} = (20 - \text{Rh.-Am.}) \times 0{\cdot}117,$$

wobei 20 die Menge der im Filtrate vorhandenen Kubikzentimeter Silbernitratlösung, das Rh.-Am. die zum Zurücktitrieren verbrauchte Menge an Rhodanammonium bedeutet.

In unserem Falle:

$$20 - 11{\cdot}2 = 8{\cdot}8 \times 0{\cdot}117 = 1{\cdot}03\% \text{ Na Cl.}$$

Der Gehalt an Salzsäure kann analog aus der Formel

$$\% \text{ H Cl} = (20 - \text{Rh.-Am.}) \times 0{\cdot}073$$

berechnet werden

$$8{\cdot}8 \times 0{\cdot}073 = 0{\cdot}64\% \text{ H Cl.}$$

## § 49. Natrium Na.

(Atom. Gew. 23.)

Da das Natrium zum größten Teile in Form von Chlornatrium im Harne vorkommt, kann das bei dem Chlornatrium-Nachweis gewonene Resultat benützt werden und man berechnet den Gehalt an Natrium nach der Formel:

$$\% \text{ Na} = (20 - \text{Rh.-Am.}) \times 0{\cdot}046$$

$$8{\cdot}8 \times 0{\cdot}046 = 0{\cdot}4\% \text{ Na.}$$

## § 50. Kalium Ka.

(Atom. Gew. 39.)

Das Kalium kommt im normalen Harne im Verhältnisse zu Natrium ungefähr wie 5 Na : 3 Ka vor.

Der größte Teil des Kaliums erscheint im Harne als phosphorsaures Kali, nur eine verschwindende Menge ist an Chlor gebunden.

### Qualitativer Nachweis.

Etwa 200 $cm^3$ Harn werden ungefähr auf 15 $cm^3$ am Wasserbade verdunstet und abfiltriert. Zu dem Filtrate wird ein Überschuß einer konzentrierten Weinsäurelösung zugesetzt und das Gemisch an einem möglichst kühlen Orte aufbewahrt. Nach einiger Zeit scheiden sich Kristalle von saurem weinsauren Kalium ab (Tafel I).

Flammenreaktion: Einen früher gut ausgeglühten Platindraht, der am Ende zu einer kleinen Öse umgebogen ist, taucht man in den Harn und hält den Draht in die Flamme, welche man durch ein blaues Glas (Kobaltglas) betrachtet. Die Kaliumsalze färben die Flamme violett. Ohne blaues Glas ist die Reaktion unsichtbar, da die violette Farbe durch die viel intensivere gelbe Natriumflamme verdeckt bleibt.

## § 51. Schwefelsäure $H_2SO_4$ (Anhydrid $SO_3$).

(Äquiv. Gewicht $\frac{98,\ 80\ [79{\cdot}86]}{2}$.)

Die Schwefelsäure kommt im Harne teils gebunden vor in Form von schwefelsauren Salzen (Sulfat-Schwefelsäure, präformierte Schwefelsäure), teils in Verbindung mit aromatischen Alkoholen

(Phenol, Indoxyl, Skatoxyl u. a.), als Äther-Schwefelsäure oder sogenannte gepaarte Schwefelsäure vor.

Die Menge der Gesamt-Schwefelsäure beträgt bei Erwachsenen pro Tag 1·5 bis 3 Gramm, und zwar im Verhältnisse der Sulfat-Schwefelsäure zu den gepaarten Schwefelsäuren etwa wie 1:10.

### *a)* Qualitativer Nachweis.

Der Harn wird mit etwas Salzsäure angesäuert und etwas Chlorbaryumlösung zugesetzt. Es entsteht ein weißer Niederschlag von Baryumsulfat.

### *b)* Quantitativer Nachweis.

Bei der quantitativen Bestimmung muß die Form der Schwefelsäure berücksichtigt werden.

Die Trennung beider beruht darauf, daß die Sulfat-Schwefelsäure nach dem Ansäuern mit Essigsäure in mäßiger Wärme nach Zusatz von Chlorbaryumlösung gefällt wird, während die gepaarte Schwefelsäure erst nach dem Kochen mit Mineralsäuren abgespalten wird und mit Chlorbaryum gefällt werden kann.

#### α) Bestimmung der Gesamt-Schwefelsäure.

100 $cm^3$ des filtrierten Harnes werden mit 5 $cm^3$ konzentrierter Salzsäure versetzt, eine Viertelstunde lang gekocht, einige Kubikzentimeter Chlorbaryumlösung zugesetzt und durch längere Zeit, etwa sechs Stunden, am Wasserbade stehen gelassen, bis sich das gebildete Baryumsulfat vollkommen abgesetzt hat und der obenstehende Harn klar erscheint.

Darauf filtriert*) man den Niederschlag quantitativ (§ 6) auf ein aschenfreies, kleines und dichtes Filter und wäscht mit warmen destilliertem Wasser so lange nach, bis das Waschwasser durch Silbernitrat nicht mehr getrübt wird. Das Filterchen wird noch zwei-

*) Das Filtrat muß vollkommen klar sein. Sollte es nicht der Fall sein, da der schwefelsaure Baryt mitunter sehr feinkörnig ausfällt und durch das Filterchen durchgeht, so muß die Flüssigkeit wiederholt — bis zur Erzielung eines klaren Filtrates — filtriert werden.

bis dreimal mit Alkohol und später mit Äther nachgewaschen und im Trockenkasten getrocknet. Darauf wird es vorsichtig zusammengelegt, verascht (§ 11) und geglüht, bis eine vollkommen weiße Asche resultiert, im Exsikkator auskühlen gelassen und gewogen.

Aus dem gewogenen Baryumsulfat berechnet man die Schwefelsäure:

$$Ba\,SO_4 : SO_3 = \text{gefundene Menge} : x$$
$$232{\cdot}68 : 79{\cdot}86 = 0{\cdot}56 : x$$

$x = 0{\cdot}19\ g$ Gesamt-Schwefelsäure in 100 $cm^3$,

also 2·8 $g$ pro Tag.

Man kann ebenfalls aus dem gewogenen Baryumsulfat direkt durch Multiplizierenmit 0·34 den Gehalt an Schwefelsäure berechnen:

$$0{\cdot}56 \times 0{\cdot}34 = 0{\cdot}19\ g.$$

### β) Bestimmung der Sulfat-Schwefelsäure.

100 $cm^3$ des filtrierten Harnes werden mit destilliertem Wasser auf das doppelte Volumen verdünnt, mit Essigsäure angesäuert, mit Chlorbaryumlösung versetzt und etwa eine Stunde lang am Wasserbade stehen gelassen.

Daraufhin wird das in der oben bei der Gesamt-Schwefelsäure angegebenen Weise gewonnene Baryumsulfat gewogen und auf Schwefelsäure umgerechnet.

Das gewogene $Ba\,SO_4 = 0{\cdot}52 \times 0{\cdot}34 = 0{\cdot}177\ g$ $SO_3$ in 100 $cm^3$ Harn, also pro Tag 2·66.

Bringen wir nun die gefundene Menge von Sulfat-Schwefelsäure von der früher ermittelten Gesamt-Schwefelsäure in Abrechnung, so bekommen wir die gepaarte oder gebundene Schwefelsäure:

Gesamt-Schwefelsäure pro Tag 2·8 $g$
Sulfat-Schwefelsäure pro Tag 2·66 $g$
gepaarte Schwefelsäure pro Tag 0·14 $g$.

## § 52. Schwefelwasserstoff $H_2S$.

Der Schwefelwasserstoff entsteht bei der Verdauung durch Fäulnis der Eiweißstoffe und wird nur ausnahmsweise im Harne gefunden.

Bei der Untersuchung des Harnes auf Schwefelwasserstoff muß man zuerst die volle Überzeugung besitzen, daß der zu untersuchende Harn vollkommen frisch ist, da im Harne, der längere Zeit steht, durch Fäulnis der Eiweißstoffe natürlicherweise Schwefelwasserstoff enthalten ist.

### *a)* Qualitativer Nachweis.

Der Harn wird in einen größeren Kolben gefüllt, der mit einem am unteren Ende gespaltenen Korkstöpsel leicht verschlossen ist, in welchem ein mit Bleiessig befeuchteter Filtrierpapierstreifen sich befindet (Fig. 38). Der Inhalt des Kolbens wird am Wasserbade auf etwa 60° erwärmt. Bei Anwesenheit von Schwefelwasserstoff wird der Papierstreifen von dem gebildeten Schwefelblei braun bis schwarz gefärbt.

## § 53. Phosphorsäure $H_3PO_4$ (Anhydrid $P_2O_5$).

(Mol. Gewicht 98.)

Die Phosphorsäure kommt im Harne als Alkaliphosphat (gebunden an Natrium und Ammonium) und als Erdphosphat (gebunden an Magnesium und Calcium) vor. Nur zum kleinen Teile kommt die Phosphorsäure des Harnes in anderen Verbindungen vor. Bekanntlich bildet dieselbe einfach- und zweifachsaure sowie auch neutrale Salze. Von den Verhältnissen dieser Salze ist die saure Reaktion des Harnes bedingt (§ 43).

Die Menge der normal pro Tag ausgeschiedenen Phosphorsäure beträgt 2·5 Gramm als Phosphorsäureanhydrid.

Die Ausscheidungsmenge der Phosphate unterliegt großen Schwankungen, welche teils durch krankhafte Veränderungen, teils durch Zufuhr der Phosphate mittels der Nahrung bedingt sind.

Manche Harne scheiden entweder kurz nach der Entleerung, mitunter schon innerhalb der Harnwege die phosphorsauren Salze aus (§ 86).

Im letzteren Falle erscheint der Harn milchig getrübt, welche Trübung nach Zusatz von wenigen Tropfen Salzsäure verschwindet.

Der Harn, welcher reich ist an phosphorsauren Salzen, scheidet beim Kochen sowie auch nach Zusatz von Alkalien einen reichlichen

grauweißen Niederschlag ab, welcher bei der Kochprobe auf Eiweiß dasselbe vortäuschen könnte (§ 74 *b*, α).

Nach Zusatz von wenigen Tropfen Salpetersäure wird der Phosphatniederschlag aufgelöst.

Die Reaktion eines an phosphorsauren Salzen reichen Harnes ist häufig alkalisch oder nur schwach sauer. Mitunter scheiden solche Harne schon bei normaler Temperatur ein reichliches Sediment ab, welches den Eitersedimenten nicht unähnlich ist. Die mikroskopische Besichtigung der Sedimente sowie die leichte Löslichkeit in Säuren gibt sofort Aufklärung. Phosphorsaure Salze bilden häufig den Bestandteil von Konkrementen (besonders Blasensteinen, § 86).

Bedingung der Untersuchung: Der Harn muß eiweißfrei sein, andernfalls muß er mit Soda und Salpeter eingedampft und verascht werden (§ 11). Die Asche ist mit Wasser aufzulösen und auf das ursprüngliche Volumen aufzufüllen.

### *a)* Qualitativer Nachweis der Phosphate.

Der Harn wird mit Kalilauge alkalisch gemacht und erhitzt. Dadurch entsteht ein flockiger Niederschlag von Phosphaten, welche, falls Blutfarbstoffe vorhanden sind, diese mitreißen und hiedurch rot gefärbt erscheinen (§ 75).

### *b)* Quantitativer Nachweis der Gesamt-Phosphorsäure.

Derselbe beruht darauf, daß die Phosphate, in heißer essigsaurer Lösung mit Urannitrat zusammengebracht, die Phosphorsäure vollständig als Uranylphosphat abscheiden.

Der Verlauf der Reaktion ist folgender:

$$UrO_2(NO_3)_2 + Na_2HPO_4 = UrO_2HPO_4 + 2NaNO_3.$$

Bis dieses quantitativ ausgefällt ist, färbt sich die als Indikator zugesetzte Cochenilletinktur durch weiteren Zusatz von Urannitrat grün.

Durchführung: 50 $cm^3$ Harn werden in einem Kölbchen mit 5 $cm^3$ Natriumacetatlösung (§ 31 *d*) und einigen Kubikzentimetern der Cochenilletinktur (§ 28 *b*) versetzt und bis zum Sieden erhitzt. Darauf läßt man aus einer Bürette die Urannitratlösung (§ 31 *d*) so lange zufließen, bis die zuerst mißfärbig gewordene Flüssigkeit nach

dem Umschütteln und nochmaligem Erhitzen dauernd grün gefärbt erscheint.

Aus der zur Endreaktion verbrauchten Menge von Urannitratlösung wird direkt die Phosphorsäure berechnet.

1 $cm^3$ Urannitratlösung = 5 *mg* $P_2O_5$.

Verbraucht wurden 8 $cm^3$ $8 \times 5 = 40$ *mg* $P_2O_5$ in 50 $cm^3$ Harn also 80 *mg* in 100 oder 0·08%.

### *c)* Trennung der Erdphosphate von Alkaliphosphaten.

200 $cm^3$ Harn werden bis zur alkalischen Reaktion mit Ammoniak versetzt und 12 Stunden lang stehen gelassen. Der gebildete Niederschlag (von phosphorsaurer Ammon-Magnesia) wird auf einem kleinen Filter gesammelt und mit Ammoniakwasser (R. 5) ausgewaschen. Darauf wird ein reines Becherglas untergestellt, das Filter mit einem Glasstab durchgestoßen, der Niederschlag in das Becherglas abgespritzt und nach Zusatz einer geringen Menge Essigsäure unter Erwärmen gelöst und auf 50 $cm^3$ aufgefüllt. Dazu werden, wie oben angegeben, 5 $cm^3$ der Natriumacetatlösung und Cochenilletinktur zugesetzt und bis zur Endreaktion (siehe oben) mit Urannitratlösung titriert.

Diese Titration ergibt die Menge der an Erdalkalien (Kalk und Magnesia) gebundenen Phosphorsäure.

Z. B.: Verwendet wurden 200 $cm^3$ Harn, zur Endreaktion wurden verbraucht 8 $cm^3$ Urannitrat.

$8 \times 5 = 40$ *mg* $P_2O_5$ in 200, also 20 *mg* in 100 $cm^3 = 0{\cdot}020\%$.

Wenn diese Ziffer von der ermittelten Gesamt-Phosphorsäure abgezogen wird, bekommt man die Menge der an Alkalien gebundenen Phosphorsäure. Es betrug in unserem Falle:

Die Gesamt-Phosphorsäure . . . . . 0·080%
Phosphorsäure, gebunden an alkalische Erden 0·020%
Phosphorsäure, gebunden an Alkalien . . . 0·060%.

Die durchschnittliche Menge der pro Tag ausgeschiedenen Gesamt-Phosphorsäure beträgt etwa 3·5 *g* $P_2O_5$, wovon ungefähr $^2/_3$ an Alkalien und $^1/_3$ an Erdalkalien gebunden ist.

## § 54. Salpetersäure-Anhydrid $N_2O_5$ und Salpetrigsäure-Anhydrid $N_2O_3$.

Einem jeden Harn werden durch die Nahrung und durch das Trinkwasser geringe Mengen Salpetersäure in Form von Nitraten mitgeteilt und es kann somit dieselbe in jedem Harne nachgewiesen werden.

### *a)* Qualitativer Nachweis von Salpetersäure.

Etwa 5 $cm^1$ frischen Harnes werden in der Eprouvette mit einer kleinen Messerspitze voll Diphenylamin versetzt, geschüttelt und vorsichtig mit konzentrierter Schwefelsäure unterschichtet, indem man dieselbe an der Wand der geneigten Eprouvette langsam zufließen läßt.

An der Berührungszone beider Flüssigkeiten bildet sich bei Gegenwart vom Salpetersäure ein intensiv blauer Ring.

Mit der Zunahme der Fäulnis verschwindet die Salpetersäure und es bildet sich durch Reduktion derselben die salpetrige Säure.

### *b)* Qualitativer Nachweis von salpetriger Säure.

Der Harn wird mit Schwefelsäure angesäuert, einige Tropfen einer Jodkaliumlösung zugegeben und etwas frisch bereitete Stärkekleisterlösung zugesetzt.

Bei Gegenwart von salpetriger Säure entsteht eine tiefblaue Färbung.

(Durch die Schwefelsäure wird die salpetrige Säure aus ihren Verbindungen in Freiheit gesetzt, wirkt auf die zugesetzte Jodkaliumlösung zerstörend, indem sie das Jod, welches die Stärke bläut, frei macht.)

# Organische Bestandteile des Harnes.

## § 55. Aceton $C_3H_6O = CO<^{CH_3}_{CH_3}$.

(Aeq. Gew. 58.)

Aceton ist ein Zersetzungsprodukt des Eiweißes und kommt im normalen Harne nur in minimalen Spuren vor. Eine vermehrte Ausscheidung deutet immer auf krankhafte Veränderungen. Acetonhaltige Harne zeichnen sich meist durch einen eigentümlichen, obstähnlichen Geruch aus.

Bedingungen der Untersuchung:

Der auf Aceton zu untersuchende Harn muß sofort in Angriff genommen werden, da sonst der in diabetischen Harnen sich abspaltende Alkohol bei der Jodoformprobe (§ 55 *a*, γ) das Aceton vortäuschen kann.

### *a)* Qualitativer Nachweis.

Es empfiehlt sich, den Nachweis von Aceton immer nur im Harndestillate und nie im Harne direkt auszuführen. Zu dem Zwecke werden 100—500 $cm^3$ Harn verwendet und nach Zusatz von etwas Tannin (um das Schäumen zu verhindern) einer Destillation unterworfen (§ 4).

Die ersten 10—20 $cm^3$ des Destillates werden zum Nachweis des Acetons verwendet.

#### α) Probe von Legal.

Einige Kubikzentimeter des Destillates werden mit wenigen Tropfen einer frisch bereiteten, gesättigten Lösung von Nitroprussidnatrium versetzt und darauf mit Lauge alkalisch gemacht. Wenn Aceton vorhanden, färbt sich die Flüssigkeit rubinrot. Die Farbe geht nach Neutralisation mit Essigsäure in eine karminrote bis violette über (zum Unterschiede von Kreatinin, § 63), welches, falls die Probe im Harne direkt ausgeführt wird, das Aceton vortäuschen könnte.

### β) Probe von Penzoldt.

Einige Kriställchen Orthonitrobenzaldehyd werden in heißem Wasser (etwa $^1/_4$ der Eprouvette) gelöst und nach dem Auskühlen dem Destillate zugesetzt. Daraufhin wird die Flüssigkeit alkalisch gemacht. Wenn Aceton vorhanden, färbt sich die Flüssigkeit allmählich gelb, dann grün und zuletzt blau (Ausscheidung von Indigo). Die blaue Farbe geht beim Ausschütteln mit Chloroform in dieses über. Nach längerem Stehen scheiden sich Flocken von Indigo ab.

### γ) Lieben'sche Jodoformprobe.

Ein Teil des Destillates wird mit etwas Jodjodkaliumlösung versetzt und mit Lauge alkalisch gemacht. Es bildet sich bald eine gelbliche Trübung bis Fällung, Abscheidung von Jodoform, welches sich schon durch den Geruch verrät.

Man kann das Jodoform mittels Äther ausschütteln (§ 17), die Ätherlösung auf einem Objektträger verdunsten lassen. Es scheiden sich sehr schöne charakteristische Jodoformkristalle (Tafel I) aus.

## *b)* Quantitativer Nachweis.

100 $cm^3$ Harn werden mit einer Messerspitze Tannin versetzt und davon etwa zwei Drittel abdestilliert (§ 4). Zu dem Destillate werden 10 $cm^3$ Normal-Lauge zugesetzt und von einer Bürette, welche mit einer $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung gefüllt ist, etwa 10—20 $cm^3$ zufließen gelassen.

Nach einem viertelstündigen Stehen setzt man 10 $cm^3$ Normal-Salzsäure zu. Dabei färbt sich die Flüssigkeit von abgeschiedenem (nicht gebundenem) Jod braun. (Falls nach Zusatz von Salzsäure keine Braunfärbung zustande kommt, wäre es ein Beweis, daß zuwenig Jodlösung zugesetzt wurde und es müssen nochmals 10 $cm^3$ Lauge und weitere Jodlösung wie oben angegeben zugesetzt werden.)

Das abgeschiedene Jod wird mittels $^1/_{10}$-Normal-Thiosulfatlösung unter Zusatz von Stärkekleister als Indikator zurücktitriert, so lange bis die Blaufärbung verschwunden ist.

(Da die Entfärbung mit Thiosulfat langsam vor sich geht, begeht man immer einen Fehler, welcher durch nochmaliges Zurücktitrieren mit $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung bis zur Blaufärbung behoben wird.)

Aus dem verbrauchten Jod wird indirekt aus dem gebildeten Jodoform das Aceton berechnet.

Das Jod wirkt nicht direkt auf das Aceton, sondern in Form von jodigsaurem Salz, welches sich nach Zusatz von Alkalihydrat aus dem Jod bildet.

Nach der Formel:

$$\text{I. } J_2 + KOH = KOJ + HJ;$$
$$HJ + KOH = KJ + H_2O$$
$$\text{II. } 2\,CH_3-CO-CH_3 + 6\,KOJ = 2\,CH_3\,CO\,CJ_3 + 6\,KOH;$$
$$2\,CH_3\,CO\,CJ_3 + 2\,KOH = 2\,CHJ_3 + 2\,KC_2H_3O_2.$$

Zur Bildung des Jodoforms werden also auf 1 Molekül Aceton 6 Moleküle Jod verbraucht.

Es wurden z. B. zugesetzt 20 *cm*³ $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung,
zum Zurücktitrieren verbraucht 10 *cm*³ $^1/_{10}$-Normal-Thiosulfat,

folglich wurden gebunden 10 *cm*³ $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung.

1 *cm*³ $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung = 12·7 *mg* Jod = 127 *mg* Jod.

$$6\,J : C_3H_6O = \text{verbrauchte Menge} : x$$
$$762 : 58 = 127 : x$$

$x$ = 9·66 *mg* Aceton in 100 *cm*³ Harn = 0·0097%.

Man kann ebenfalls den Gehalt an Aceton berechnen, wenn man die verbrauchten Kubikzentimeter Jod mit 0·967 multipliziert.

Zum Nachweise von Aceton muß diabetischer Harn sofort in Angriff genommen werden, da sonst der sich aus dem Zucker abspaltende Alkohol ebenfalls in alkalischer Lösung mit Jod Jodoform bildet.

Alkohol läßt sich durch die Bildung von Benzoesäureäthylester nachweisen.

Das Harndestillat wird mit einigen Tropfen Benzoylchlorid versetzt, gelinde erwärmt und mit einer Sodalösung alkalisch gemacht. Wenn Alkohol zugegen war, entwickelt sich ein sehr angenehmer Geruch (Benzoesäureäthylester).

## § 56. Acetessigsäure (Diacetsäure, Acetylessigsäure).

$$C_4H_6O_3 = CO<^{CH_3}_{CH_2}COOH.$$

(Äquiv. Gewicht 102.)

Acetessigsäure kommt neben Aceton und β-Oxybuttersäure (§ 57) im Harne der Diabetiker vor.

Im normalen Harne fehlt dieselbe stets.

Bedingung der Untersuchung: Der auf Acetessigsäure zu prüfende Harn soll so schnell als möglich in Angriff genommen werden, da sonst die genannte Säure leicht in Aceton und Kohlensäure zerfällt:

$$CO<^{CH_3}_{CH_2}CO\,OH = CO<^{CH_3}_{CH_3} + CO_2.$$

### *a)* Qualitativer Nachweis.

α) Gerhardt'sche Probe.

1. Der wenn nötig filtrierte und schwach angesäuerte Harn wird mit einigen Tropfen Eisenchlorid versetzt, der dabei entstandene Niederschlag von Eisenphosphat abfiltriert und nochmals Eisenchlorid zugefügt.

Bei Vorhandensein von Acetessigsäure färbt sich die Flüssigkeit bordeauxrot (burgunderrot), welche Farbe nach dem Kochen verschwindet. (Unterschied von den sich ähnlich färbenden Harnen bei Gegenwart von Antipyrin, Salicylsäure u. a., § 84.)

Man kann, um sicher zu sein, dieselbe Reaktion auch noch mit gekochtem Harne ausführen. In solchem muß die Reaktion ausbleiben.

2. Der Harn wird mit etwas Schwefelsäure angesäuert mit Äther ausgeschüttelt (§ 17), die abgehobene Ätherschichte verdunsten gelassen und ein Tropfen Eisenchlorid zugesetzt. Es entsteht eine violettrote, nach weiterem Zusatze eine burgunderrote Färbung.

(Etwa vorhandene Salicylsäure, die eine ähnliche Reaktion geben würde, kann früher durch Ausschütteln mit Chloroform aus dem Harne entfernt werden.)

## § 57. β-Oxybuttersäure $C_4H_8O_3 = CH_3CH(OH)CH_2-COOH$.

Die β-Oxybuttersäure kommt im Harne bei schweren Fällen von Diabetes vor, und zwar stets von Acetessigsäure begleitet. Es wird nach ihr also nur in den Fällen zu suchen sein, wenn der Harn die Acetessigsäure-Reaktion ergibt.

Die β-Oxybuttersäure erscheint deswegen von Interesse, weil sie die Ebene des polarisierten Lichtes nach links dreht und somit den quantitativen Nachweis des Zuckers (§ 68 *b*, α) auf polarimetrischem Wege beeinträchtigt oder gar unmöglich macht.

### *a)* Qualitativer Nachweis nach Külz.

100 $cm^3$ eines eiweißfreien (§ 74 *f*) Zuckerharnes werden in einem Kölbchen mit einem haselnußgroßen Stück frischer Hefe versetzt und bei 25 bis 30° vergähren gelassen.

Nach einem oder zwei Tagen wird der Harn mit etwas Bleiessig und Ammoniak gefällt und das Filtrat polarisiert (§ 22). Eine Linksdrehung läßt die Anwesenheit der Säure vermuten. (Auf Oxybuttersäure wird untersucht, falls durch die Polarisationsmethode viel geringere Werte erhalten werden, als durch die Vergährung oder durch eine titrimetrische Zuckerbestimmung. § 68 *b*, β.)

## § 58. Flüchtige Fettsäuren.

Von den flüchtigen Fettsäuren, welche in jedem normalen Harne vorzufinden sind und deren Menge pro Tagesquantum etwa 50 *mg* beträgt, sind als Repräsentanten die Essigsäure, Ameisensäure und Buttersäure zu nennen.

Bei manchen Krankheiten sowie bei der ammoniakalischen Gährung des Harnes sind die Fettsäuren wesentlich vermehrt.

Bedingung der Bestimmung: Es darf nur ein ganz frischer Harn verwendet werden, da sonst die im Harne, wenn auch in geringer Menge vorhandene Hippursäure durch Fäulnis in Glykokoll und Benzoesäure zerfällt, welch letztere ebenfalls mit Wasserdämpfen s. u. überdestilliert.

### *a)* Quantitative Bestimmung.

500 $cm^3$ Harn werden mit einigen Kubikzentimetern verdünnter Schwefelsäure versetzt und aus einem Literkolben im Wasserdampfstrome (§ 5) so lang destilliert, als das übergehende Destillat noch sauer reagiert. Das Destillat wird nach Zusatz von wenigen Tropfen Phenolphthalein mit $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge bis zur Rotfärbung titriert. Die Gesamtmenge der flüchtigen Säuren wird als Essigsäure ausgedrückt:

1 $cm^3$ $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge = 6 *mg* Essigsäure.

## § 59. Fett.

Im normalen Harne findet sich unter gewöhnlichen Verhältnissen kein Fett vor, außer es ist durch Aufbewahrung des Harnes in fetten Gläsern oder durch Gebrauch von eingefetteten Kathetern als zufällige Verunreinigung hineingelangt (Atlas, Tafel V).

Unter pathologischen Verhältnissen (Lipurie, Chylurie) wird mit dem Harne Fett abgeschieden. Im ersteren Falle schwimmt es in Form von Fettaugen auf der Oberfläche des Harnes, im zweiten Falle ist es gleichmäßig in Form einer Emulsion verteilt.

Harne, welche Fett enthalten, sind trübe und klären sich durch Schütteln mit Äther (§ 17) etwas auf.

### *a)* Qualitativer Nachweis.

In einem Schütteltrichter (§ 17) werden etwa 100 $cm^3$ Harn mit einem halben Volumen Äther tüchtig geschüttelt. Das Fett geht in den Äther über und kann nach dem Verdunsten der Ätherschichte nachgewiesen werden.

Das Fett hinterläßt am Papier Fettflecke und ein damit getränktes, angezündetes und gleich wieder ausgelöschtes Filtrierpapier verbreitet einen Geruch nach Akrolein (wie eine abgelöschte Kerze).

### *b)* Quantitativer Nachweis.

Eine gemessene Menge Harn (100 $cm^3$) wird unter Zusatz von gebranntem Gips in einer Porzellanschale zur Trockene verdampft und getrocknet. Die pulverisierte Masse wird in einem

Soxhlet'schen Extraktionsapparat (§ 18) durch mehrere Stunden mit Äther erschöpft, die ätherische Lösung in einem gewogenen Becherglas abgedampft und der Rückstand gewogen. Es resultiert der Prozentgehalt an Fett.

### § 60. Cystin $C_6H_{12}N_2O_4S_2$.

Cystin ist eine stickstoffhältige und an Schwefel reiche Substanz, welche dem normalen Harne fehlt. Es kommt unter krankhaften Erscheinungen (reichliche Cystinausscheidung wurde bei Phosphorvergiftungen beobachtet) im Harne gelöst oder häufiger im Sedimente vor (Atlas, Tafel IV).

In den meisten Fällen wird das Auftreten von Cystin auch bei einer Konkrementbildung (cystinartige Harnsteine) beobachtet (§ 86).

Harne, welche Cystin enthalten, sind gewöhnlich blaß gefärbt und gehen rasch in alkalische Reaktion über.

Das Vorhandensein von Cystin verrät sich meist bei der mikroskopischen Untersuchung der Harnsedimente (§ 85).

### § 61. Leucin und Tyrosin.

(Siehe Atlas, pag. 20, Tafel IV.)

### § 62. Harnstoff (Karbamid) $CO<^{NH_2}_{NH_2}$.

(Äquiv. Gew. 60.)

Der Harnstoff ist das wichtigste Endprodukt des Zerfalles der Eiweißstoffe im Organismus und bildet bei Säugetieren das letzte Glied der regressiven Metamorphose.

Er wird von gesunden Menschen pro Tagesmenge in 25 bis 30 *g* abgeschieden.

#### *a)* Qualitativer Nachweis.

Etwas Harn wird am Wasserbade bis zur Trockene eingedampft (§ 3) und mit etwas konzentrierter Salpetersäure versetzt. Es scheiden sich sofort Kristalle von salpetersaurem Harnstoff ab. (Tafel I.) Falls anstatt Salpetersäure eine gesättigte Oxalsäurelösung verwendet wurde, bilden sich Kristalle von oxalsaurem

Harnstoff (Tafel I). Beide Proben können auch am Objektträger ausgeführt werden.

### *b)* Quantitativer Nachweis.

Die quantitative Bestimmung von Harnstoff spielt bei der Untersuchung des Stoffwechsels eine große Rolle. Sie wird wohl am meisten durch das ebenfalls einfache wie auch verläßliche indirekte Verfahren nach Kjeldahl durchgeführt, indem der Gesamt-Stickstoff des Harnes bestimmt und auf Harnstoff umgerechnet wird.

Bedingung: Der Harn muß eiweißfrei sein (§ 74*f*). Die Methode beruht darauf, daß der Harnstoff beim Kochen mit rauchender Schwefelsäure (R. 65) seinen Stickstoff in Form von Ammoniak abgibt, welches von der Schwefelsäure als schwefelsaures Ammon gebunden wird.

Das Ammoniak wird aus dieser Verbindung durch ein starkes Alkali abgespalten und in einer gemessenen Menge $^1/_{10}$-Normal-Schwefelsäure aufgefangen, aus welcher dann durch Zurücktitrieren der Gehalt an Stickstoff berechnet, beziehungsweise auf Harnstoff umgerechnet wird.

Durchführung: 5 *cm*³ des filtrierten Harnes werden in ein sogenanntes Kjeldahlkölbchen (Kölbchen von schwer schmelzbarem, starkem Glas) gebracht, mit 20 *cm*³ der Schwefelsäuremischung (R. 65) versetzt, schief auf ein Drahtnetz (Fig. 41) gestellt und zuerst mit einer kleinen, später mit großer Flamme erhitzt, bis die zuerst schwarze Flüssigkeit beinahe farblos wird.

Fig. 41.

Nach dem Abkühlen wird der Inhalt des Kölbchens in einen ungefähr 700 *cm*³ fassenden Destillierkolben (wie bei § 46) quantitativ durch wiederholtes Nachspülen mit kleinen Mengen destillierten Wassers umgeleert, einige Stücke Bimsstein zugesetzt (um das Stoßen beim Kochen zu verhindern) und noch ein Stückchen Lackmuspapier hineingeworfen. Sodann wird das Kölbchen in der bei der Ammoniak-Bestimmung angegebenen Weise (§ 46) mit dem

Liebig'schen Kühler verbunden. Der Schütteltrichter ist mit starker Natronlauge (R. 43) zu füllen.

In der Vorlage befinden sich 100 $cm^3$ $^1/_{10}$-Normal-Schwefelsäure, welche man gleich mit etwas Cochenilletinktur als Indikator versetzt und mit Wasser soweit verdünnt, daß das Röhrchen des Vorstoßes eintaucht.

Nachdem der ganze Apparat zusammengestellt ist, wird aus dem Schütteltrichter soviel Lauge zufließen gelassen, bis nach Umschwenken der Flüssigkeit das darin befindliche Lackmuspapier blau gefärbt wird. Wäre die Menge der Lauge nicht ausreichend gewesen, so wird der Schütteltrichter nochmals gefüllt.

Darauf wird der Inhalt des Kolbens ungefähr eine Viertelstunde lang destilliert, das in der Säure befindliche Röhrchen des Vorstoßes in die Vorlage mit destilliertem Wasser abgespritzt und das Destillat mit einer $^1/_{10}$-Normal-Lauge bis zum Farbenumschlag (§ 28 *b*) zurücktitriert.

Berechnung: In der Vorlage befanden sich

100 $cm^3$ $^1/_{10}$-Normal-Schwefelsäure,
zum Zurücktitrieren verbraucht 50 $cm^3$ $^1/_{10}$-Normal-Lauge,
daher wurden 50 $cm^3$ $^1/_{10}$-Normal-Schwefelsäure gebunden.

1 $cm^3$ $^1/_{10}$-Normal-Schwefelsäure = 1·4 *mg* Stickstoff.

1·4 × 50 = 70 *mg* Stickstoff in 5 $cm^3$ Harn,

daher 70 × 20 = 1400 *mg* Stickstoff in 100 $cm^3$, oder 1·4%.

Wir wollen aber nebst Stickstoff den Harnstoff ermitteln. Dies geschieht auf folgende Art:

Stickstoff : Harnstoff = gefundene Menge : x

28 : 60 : 1400 : x.

$\frac{1400 \times 60}{28}$ = 3000 *mg* Harnstoff, oder 3% pro Tag (45 *g*).

Man gelangt zu der Berechnung des Harnstoffes, wenn man einfach die gefundene Menge Stickstoff mit dem Faktor 2·142 multipliziert.

## § 63. Kreatinin $C_4H_7N_3O$.

(Anhydrid des Kreatin $C_4H_9N_3O_2$?)

Das Kreatinin ist ein normaler Bestandteil des menschlichen Harnes. Die ausgeschiedene Menge ist etwas höher als die der Harnsäure und beträgt pro Tag 0·6—1·5 *g*.

### *a)* Qualitativer Nachweis.

#### α) Weyl'sche Reaktion.

Der Harn wird mit einigen Tropfen einer frisch bereiteten, nur eben schwach rötlich gefärbten Lösung von Nitroprussidnatrium versetzt und darauf einige Tropfen Kalilauge zugegeben. Es entsteht eine rubinrote Färbung, welche nach wenigen Minuten in Gelb übergeht. Nach Zusatz von Essigsäure zu der ausgeblaßten Lösung und Erwärmen entsteht eine blaugrüne Färbung. (Zum Unterschiede von Aceton und Acetessigsäure. § 55—56.)

#### β) Jaffé'sche Reaktion.

Man versetzt den Harn mit einigen Tropfen einer Pikrinsäurelösung und setzt einige Tropfen Kalilauge zu; der Harn färbt sich intensiv rot, beim Übersättigen mit Essigsäure gelb. Dextrose und Harnsäure geben diese Reaktion erst beim Erwärmen.

Das Kreatinin verhält sich wie ein starkes Alkali und bildet mit Säuren schön kristallisierende Salze.

#### γ) Pikrinsaures Kreatinin-Kali

wird aus dem normalen Menschenharn nach Zusatz von Pikrinsäure in Form gelber, in heißem Wasser leicht löslicher Nadeln oder Prismen ausgeschieden.

#### δ) Kreatinin-Chlorzink

bildet sich nach Zusatz von starker alkoholischer Chlorzinklösung zu einem, bis zur Syrupkonsistenz abgedampften Harne, in Form von warzigen Krusten an der Gefäßwand, bestehend aus zahlreichen, zu Büscheln geordneten Sternen und Nadeln. In Mineralsäuren sowie in Alkohol ist diese Verbindung leicht löslich.

Man kann etwas davon in einigen Tropfen Wasser am Objektträger erwärmen (wobei der größte Teil in Lösung geht) und nach dem Verdunsten die Kristalle des Kreatinin-Chlorzink unter dem Mikroskope betrachten (Tafel I).

Diese Verbindung wird auch zum quantitativen Nachweis des Kreatinins herangezogen.

## § 64. Oxalsäure $C_2H_2O_4 + 2H_2O$.

(Äquiv. Gewicht 63.)

Die Oxalsäure bildet bei gemischter Nahrung einen normalen Bestandteil des Harnes, kommt jedoch nur in sehr kleinen Mengen von etwa 0·2 *g* pro Tagesmenge vor.

Vor allem ist die Oxalsäureabscheidung in der Verbindung als oxalsaurer Kalk durch die dem Organismus zugeführte pflanzliche Nahrung bedingt. Gemüse, wie Spargel, Äpfel, weiter auch Honig, sowie Medikamente, welche reich an oxalsaurem Kalk sind (Rheum, Senna u. a.), vermehren die Oxalsäureabscheidung.

Zum Teil wird auch die Oxalsäure aus dem eingeführten Eiweiß und Kohlenhydraten gebildet, die, statt vollkommen in Karbonate umgewandelt zu werden, sich als Oxalate abscheiden.

Eine vermehrte Abscheidung von Oxalsäure wird als Oxalurie bezeichnet.

Die Oxalsäure scheidet sich zum größten Teil kristallinisch als oxalsaurer Kalk im Sedimente des Harnes aus (Atlas, Tafel I).

Eine übermäßige Produktion von Oxalsäure kann die Bildung von Harnkonkretionen zur Folge haben und man findet den oxalsauren Kalk nicht selten als Bestandteil solcher Konkremente (§ 86).

### *a)* Quantitativer Nachweis.

Derselbe beruht darauf, daß die Oxalsäure in der Siedehitze unter Zusatz von Schwefelsäure das Kaliumpermanganat zersetzt (§ 33), welches dadurch in niedere Oxyde sich umwandelnd, seine rote Farbe verliert.

Zu diesem Zwecke muß früher die Oxalsäure aus dem Harne isoliert werden.

Durchführung: Etwa 500 $cm^3$ Harn werden mit Ammoniak alkalisch gemacht und mit einer Chlorcalciumlösung (1 : 10) im Überschuß versetzt und bis zur Konsistenz eines dünnen Syrups verdampft.

Darauf wird der Rückstand mit absolutem Alkohol versetzt, 12 Stunden lang stehen gelassen und der gebildete Niederschlag abfiltriert. Derselbe besteht aus schwefelsaurem, phosphorsaurem, harnsaurem und oxalsaurem Kalk.

Der Niederschlag wird auf ein Filter gebracht, mit Alkohol und Äther gewaschen, darauf mit Wasser und verdünnter Essigsäure behandelt und nochmals mit Wasser nachgewaschen.

Der am Filter gebliebene Rückstand von oxalsaurem Kalk wird quantitativ in ein Becherglas abgespritzt, mit 5 $cm^3$ verdünnter Schwefelsäure zersetzt (wodurch die Oxalsäure frei wird) und nun mit einer Chamäleonlösung (§ 33) in der Siedehitze bis zur dauernden Rotfärbung titriert.

Aus der verbrauchten Menge der früher auf ihren Titre mittels $^1/_{10}$-Normal-Oxalsäure geprüften Chamäleonlösung (§ 33) wird der Gehalt an Oxalsäure ermittelt.

Z. B.: Bis zur Endreaktion wurden verbraucht 5 $cm^3$ Chamäleonlösung, von der 1 $cm^3$ 2·1 $mg$ Oxalsäure entspricht, also:

$2{\cdot}1 \times 5 = 10{\cdot}5$ $mg$ Oxalsäure in 500 $cm^3$ Harn = 0·0021%, oder 0·0315 $g$ pro Tag.

## § 65. Harnsäure $C_5H_4N_4O_3$.

(Äquiv. Gewicht 168.)

Harnsäure ist ein normaler Bestandteil des menschlichen Harnes und ist nach dem Harnstoff das nächstwichtigste stickstoffhaltige Produkt. Im Harne der Reptilien und Vögel bildet sie das Endprodukt des Stoffwechsels und nimmt somit die Stelle des Harnstoffes im Harne der Säugetiere ein. Die normale Menge der innerhalb des Tages ausgeschiedenen Harnsäure beträgt 0·4 – 0·8 $g$. Reichliche Fleischnahrung bewirkt eine vermehrte, vegetabilische Nahrung eine verminderte Ausscheidung. In konzentrierten und an Harnsäure reichen Harnen scheiden sich die Harnsäure sowie auch

die harnsauren Salze in Form eines mitunter sehr reichlichen Niederschlages ab (Atlas, Tafel I und II).

Die Menge der ausgeschiedenen Harnsäure schwankt unter normalen Verhältnissen parallel mit dem Harnstoff, so daß die Quantität derselben zu Harnstoff etwa wie 1 : 40 sich verhält. Die Harnsäure ist ein im Harne sehr schwer löslicher Körper und tritt daher im normalen Harne nie im freien Zustande auf, sondern an Basen (K und Na) gebunden, in Form von sogenannten Uraten (harnsauren Salzen), welche bedeutend löslicher sind als jene. Wo diese Basen nicht in genügender Menge zur Verfügung stehen, werden entweder die sauren Urate oder die Harnsäure selbst zur Ausfällung gebracht. Dieser Niederschlag von gelber oder ziegelroter Farbe, der sich häufig im Harne absetzt, ist unter dem Namen sedimentum lateritium bekannt und besteht größtenteils aus harnsaurem Kali und Natrium, teils aus freier Harnsäure. Aus dieser mitunter reichlichen Fällung von harnsauren Salzen auf eine vermehrte Harnsäureausscheidung zu schließen wäre unrichtig, da dieselbe Fällung durch verschiedene Faktoren, vor allem durch die Temperatur, Konzentration, sowie den Säuregrad des Harnes bedingt ist.

### *a)* Qualitativer Nachweis.

Da die Harnsäure einen normalen Harnbestandteil bildet, wird der qualitative Nachweis stets positiv ausfallen.

#### α) Murexidprobe.

Auf einem Uhrgläschen oder einer flachen Porzellanschale wird eine Probe des Sedimentes oder eingedampften Harnes mit einigen Tropfen Salpetersäure versetzt und vorsichtig über der Flamme abgedampft. Der zurückgebliebene gelbrote Rückstand nach dem Auskühlen mit Ammoniak befeuchtet, färbt sich intensiv purpurrot (purpursaures Amon, Murexid). Mit Kalilauge befeuchtet, färbt sich der Rückstand purpurblau (purpursaures Kali). Die Murexidprobe ist auch zum Nachweise von Harnsäure in Konkrementen sehr gut geeignet (§ 86). Harnsäurereiche Flüssigkeiten scheiden in der Siedehitze aus der Fehling'schen Lösung, falls dieselbe nicht im

Überschusse ist, einen weißen Niederschlag von harnsaurem Kupferoxydul ab. Wenn sich die Fehling'sche Lösung im Überschusse befindet, so bildet sich statt des erwähnten Niederschlages auf Kosten der Harnsäure, welche dabei zum Teil zu Allantoin oxydiert wird, aus dem Kupferoxyd das Kupferoxydul, welches in Form eines gelben oder roten Niederschlages ausfällt. Dieser Umstand ist speziell zu berücksichtigen, da in harnsäurereichen Harnen durch diese Reaktion der Harnzucker (§ 68 *a*) vorgetäuscht werden kann.

Die Nylander'sche Probe fällt in diesem Falle negativ aus.

### *b)* Quantitativer Nachweis.

Bedingung der Untersuchung: Der Harn muß eiweißfrei sein (§ 74*f*) und falls ein ausgeschiedenes Sediment von harnsauren Salzen oder Harnsäure vorhanden ist, muß dasselbe zuerst durch Erwärmen am Wasserbade zur Auflösung gebracht werden. Erst nach dem Abkühlen des Harnes auf normale Temperatur und Auffüllen auf das ursprüngliche Volumen, kann der Harn zur Bestimmung verwendet werden.

#### α) Methode nach Heintz und Schwanert.

Dieselbe beruht auf der Wägung der mit Salzsäure ausgefällten Harnsäure. 200 $cm^3$ (sollte das spezifische Gewicht niedriger als 1·010 sein 400 $cm^3$) werden in einem Becherglase mit etwa 5 $cm^3$ Salzsäure versetzt und an einem möglichst kühlen Orte 48 Stunden lang stehen gelassen. Die ausgeschiedenen Kristalle werden quantitativ auf ein früher getrocknetes und gewogenes Glaswollfilter gebracht (§ 6), mit möglichst wenig kaltem, destilliertem Wasser, darauf mit etwas Alkohol und Äther gewaschen, im Trockenschrank bei 100° getrocknet, im Exsikkator auskühlen gelassen und gewogen.

Da immerhin die ganze Harnsäure bei dieser Methode nicht quantitativ ausgefällt wird und auch beim Auswaschen ein kleiner Teil in Lösung geht, so sind zu dem Resultate für je 100 $cm^3$ Harn 4·8 *mg* Harnsäure zuzurechnen.

Z. B.: Die gewogene Harnsäure aus
200 $cm^3$ Harn = 0·097 $g$
+ 2 × 4·8 $mg$ = 0·0096 $g$
0·1066 : 2 = 0·0533%.

β) Methode nach Ludwig Salkowski-Heykraft.

Diese Methode beruht darauf, daß die Harnsäure mit Magnesia und Silber eine in Ammoniak unlösliche, in Salpetersäure lösliche Verbindung, harnsaure Silbermagnesia, bildet. Nachdem diese Verbindung eine konstante ist, kann indirekt aus dem verbrauchten Silbernitrat die Menge der im Harne befindlichen Harnsäure bestimmt werden.

Ein Molekül Harnsäure entspricht einem Atom Silber.

Nachweis: 200 $cm^3$ des filtrierten Harnes werden in kleinen Mengen unter Umrühren mit 80 $cm^3$ der Silbermagnesiamischung (R. 60) versetzt, wobei sich ein reichlicher graubrauner Niederschlag bildet, dieser gut absitzen gelassen, quantitativ auf das Filter gebracht und mit Ammoniakwasser (R. 5) so lange nachgewaschen, bis das Waschwasser weder durch Salpetersäure, noch durch weiter zugesetztes Silbernitrat eine Trübung erleidet. Darauf wird das Filter samt Niederschlag in ein größeres Becherglas getan, mit 20 $cm^3$ verdünnter reiner Salpetersäure und etwa doppelt soviel destillierten Wassers verrührt und der Niederschlag unter Erwärmen am Wasserbade gelöst. Die Lösung wird quantitativ abfiltriert und beide Filter mit Wasser vollständig gewaschen. Filtrat und Waschwasser werden mit etwa 2 $cm^3$ Eisenalaun (R. 17) versetzt, nochmals einige Kubikzentimeter verdünnter Salpetersäure zugegeben und eine Messerspitze Harnstoff zugesetzt (um die eventuell vorhandene salpetrige Säure zu binden). Darauf titriert man mit einer $^1/_{10}$-Normal-Rhodanammoniumlösung (§ 31 *b*) bis zur Rotfärbung. 1 $cm^3$ der $^1/_{10}$-Normal-Rhodanammoniumlösung = 16·8 $mg$ Harnsäure.

## § 66. Xanthinbasen.

Xanthinbasen sind im Menschenharne mehrere gefunden worden. Es sind der Harnsäure nahestehende Körper, welche nur in außerordentlich geringer Menge im Harne vorkommen.

Der Vertreter dieser Basen, das Xanthin, kommt auch in sehr seltenen Fällen als Bestandteil der Konkremente vor (§ 86).

Dasselbe läßt sich von der Harnsäure durch folgende Reaktion unterscheiden:

Wenn etwas Xanthin mit Salpetersäure bis zur Trockene verdampft wird, so resultiert ein zitronengelber Rückstand, welcher sich in Kalilauge mit orangeroter Farbe löst.

Nach dem Verdampfen färbt sich die Probe violettrot und hinterläßt einen dunkelroten Rückstand.

Im Sedimente wurde das Xanthin nur einmal gefunden. Seine Löslichkeit beim Erwärmen des Präparates charakterisiert dasselbe der Harnsäure gegenüber hinlänglich.

## § 67. **Glykuronsäuren.**

Mehrere Stoffe der aromatischen Reihe und der Fettreihe gehen, dem Körper einverleibt, mit Kohlenhydraten Verbindungen ein und erscheinen dann im Harne als sogenannte gepaarte Glykuronsäuren (§ 84).

Zu diesen gehören vor allem die Urochloralsäure nach Medikation mit Chloralhydrat, die Camphoglykuronsäure, Phenol und Thymolglykuronsäure. Letztere zwei erscheinen dann neben den gepaarten Schwefelsäuren (§ 51) im Harne.

Ebenfalls viele andere Stoffe, wie Chloroform, Resorcin, Antifebrin, Terpentinöl, sowie auch das Indoxyl und Skatoxyl (§ 70, 71) u. a. bilden die gepaarten Glykuronsäuren.

Die gepaarten Glykuronsäuren erscheinen deswegen von Interesse, weil sie die Ebene des polarisierten Lichtes (§ 22) nach links drehen und die meisten von ihnen die Fehling'sche Lösung reduzieren, wodurch der Zuckernachweis manchmal erschwert wird (§ 68 *b*, *α*).

## § 68. **Glykose $C_6H_{12}O_6$.**

(Dextrose, Traubenzucker, Harnzucker.)

Der Nachweis von Zucker im Harne gehört zu den häufigsten und wichtigsten Untersuchungen.

Wiewohl die Methoden zur Ermittlung desselben mitunter sehr einfach erscheinen, gehört eine gewisse Übung dazu, um den Harn als positiv zuckerfrei oder zuckerhaltig bezeichnen zu können.

Man wird sich deshalb mit einem positiven oder negativen Ausfalle einer Reaktion allein nicht begnügen und läßt noch eine zweite, und zwar auf anderem Prinzipe beruhende Probe folgen.

Der Traubenzucker ist als ein abnormaler Bestandteil des Harnes zu betrachten. Eine Abscheidung desselben mit dem Harn wird als Glykosurie bezeichnet. Es ist bei der Untersuchung wohl darauf zu achten, ob sich der Zucker zu allen Tageszeiten im Harne vorfindet oder bloß nach größeren Mahlzeiten oder nach Genuß von Kohlehydraten, da der Arzt daraus wichtige Schlüsse ziehen kann.

Weiter erscheint es nicht nur außerordentlich wichtig nachzuweisen, wieviel Prozente der betreffende Harn enthält, sondern auch wie hoch sich das ganze pro Tag ausgeschiedene Quantum desselben beläuft, da es keineswegs gleichgültig ist, ob zwei Prozent bei einer normalen Tagesmenge ausgeschieden werden, oder bei einer Vermehrung des Tagesquantums auf 5 Liter. Im ersten Falle produziert der Kranke 30 Gramm, im zweiten aber 100 Gramm Dextrose.

Da die Zuckerkranken gewöhnlich vielmehr Harn produzieren, als das normale Quantum beträgt, erscheint der Harn schon durch die verhältnismäßig blasse Farbe, und dabei ein hohes spezifisches Gewicht (§ 44), sofort auffallend. Der Geruch solcher Harne ist oft obstähnlich (§ 55), Geschmack süßlich.

Bedingungen der Untersuchung. Der auf Zucker zu untersuchende Harn muß vollkommen eiweißfrei (§ 74 *f*) und schwefelwasserstoffrei sein. Der Schwefelwasserstoff wird durch Schütteln mit Bleiweiß und Abfiltrieren des entstandenen Niederschlages ausgeschieden.

Die zum Nachweise von Zucker dienenden Methoden beruhen:

1. Auf der Eigenschaft, daß alkalische Dextroselösungen in der Siedehitze das Kupferoxyd zu rotem Kupferoxydul und die Bismutlösung zu schwarzem Bismutoxydul reduzieren.

2. Auf der Eigenschaft der Traubenzuckerlösungen, die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts zu drehen.

3. Die Dextroselösung wird nach Zusatz von Bierhefe unter günstigen Gährungsbedingungen (10—30°) in Alkohol und Kohlensäure gespalten nach der Gleichung

$$C_6H_{12}O_6 = 2\,CO_2 + 2\,C_2H_5OH.$$

4. Essigsaures Phenylhydrazin liefert mit einer Dextroselösung in der Siedehitze eine schön kristallinische Verbindung, das Phenylglykosazon (Atlas, Tafel III).

### *a)* Qualitativer Nachweis.

Reduktions-Methoden:

#### α) Trommer'sche Probe.

Ungefähr 5 *cm*³ Harn werden in der Eprouvette mit etwa $^1/_4$ Volumen konzentrierter Lauge versetzt und darauf tropfenweise eine Kupfersulfatlösung so lange zufließen gelassen, als sich der entstandene Niederschlag noch auflöst. Darauf wird die Flüssigkeit bis zum beginnenden Sieden, am besten in den oberen Partien, erhitzt. Falls Zucker vorhanden war, bildet sich eine wolkige, gelbe Trübung, die sich später ohne weiteres Erwärmen auf die ganze Flüssigkeit erstreckt und sich in Form eines roten Niederschlages von Kupferoxydul absetzt. Eine blasse Gelbfärbung, oder ein sich erst beim Abkühlen bildender Niederschlag, ist nicht beweisend.

Harnsäure, Kreatin, Glykuronsäuren sowie auch manche Medikamente können diese Reaktion vortäuschen.

#### β) Fehling'sche Probe.

Ungefähr 5 *cm*³ Harn werden mit 2 *cm*³ Fehling'scher Lösung (§ 31 *c*) versetzt und wie oben angegeben, aufgekocht; beim Vorhandensein von Zucker scheidet sich ebenfalls ein gelber bis roter Niederschlag von Kupferoxydul ab.

#### γ) Worm-Müller'sche Probe.

Diese Probe kann am besten mit der Fehling'schen Lösung vorgenommen werden. Man mischt gleiche Teile von beiden Lösungen, verdünnt mit dem gleichen Volumen Wasser und kocht auf. Weiter er-

hitzt man in der zweiten Eprouvette den Harn, welchen man eventuell, falls er zu konzentriert wäre, verdünnen kann, ebenfalls zum Sieden und gießt dann den Inhalt beider Eprouvetten zusammen. Eine sich rasch bildende gelbe oder rote Färbung deutet auf Zucker hin.

Falls innerhalb fünf Minuten keine Reduktion eintritt, ist kein Zucker vorhanden. Grünliche oder schwärzliche Reduktion ist nicht beweisend. Diese Methode ist die sicherste aller Reduktionsmethoden.

δ) Nylander'sche Probe.

Etwa 5 $cm^3$ Harn werden nach Zusatz von 1 $cm^3$ des Nylander'schen Reagens zwei bis drei Minuten gekocht, bei Vorhandensein von Zucker wird die Flüssigkeit zuerst dunkler, dann braun bis schwarz gefärbt. Manche Medikamente, vor allen Rheum, Senna, Arbuin u. a. können diese Reaktion vortäuschen.

**Polarimetrische Bestimmung,** siehe quantitativer Nachweis.

**Gährungsprobe,** siehe quantitativer Nachweis.

ε) Phenylhydrazinprobe.

Diese Probe rührt von Emil Fischer her und wurde zu harnanalytischen Zwecken von Jaksch modifiziert. Sie beruht darauf, daß die Zuckerarten, vornehmlich die Dextrose, mit überschüssigem Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung erwärmt, gelbe, unlösliche kristallinische Verbindungen, die Osazone oder Hydrazone, liefern (Atlas, Tafel III).

Bedingung der Untersuchung. Der Harn muß eiweißfrei sein (§ 74 *f*).

Zwei Gramm salzsaures Phenylhydrazin und $1^1/_2$ Gramm essigsaures Natron werden in einer Eprouvette mit 20 $cm^3$ destillierten Wassers in der Siedehitze bis zur Auflösung gebracht. Diese Lösung wird zu 50 $cm^3$ des Harnes zugesetzt, umgerührt und in mehrere Eprouvetten gefüllt. Darauf werden die Eprouvetten in einem bis zur Hälfte mit Wasser gefülltem Becherglase etwa eine halbe Stunde gekocht und darauf allmählich auskühlen gelassen. Falls Zucker vorhanden ist, färbt sich schon während des Kochens die Flüssigkeit gelb und beim Auskühlen scheidet sich das Glykosazon, welches unter dem Mikroskope untersucht werden kann, in außerordentlich feinen, intensiv gelbgefärbten langen Nadeln aus, welche zu Rosetten,

Garben oder Klumpen verbunden sind. Ein körniger oder amorpher Niederschlag, welcher nicht in den erwähnten Formen ausgeschieden wird, ist nicht beweisend. Er könnte durch Glykuronsäuren oder andere Stoffe hervorgerufen werden.

### *b)* Quantitativer Nachweis.

#### α) Polarimetrische Bestimmung.

Der Harnzucker gehört zu den rechtsdrehenden Körpern (§ 22). Aus dem Vermögen dieser Drehung kann in geeigneten Apparaten der Gehalt in Prozenten abgelesen werden.

Der auf Zucker zu untersuchende Harn muß vollkommen eiweißfrei (§ 74*f*) sein, weiter muß derselbe vollkommen klar und möglichst farblos oder wenigstens nur licht gefärbt sein.

Die Klärung des Harnes geschieht durch wiederholtes Filtrieren über Kieselguhr (§ 19).

Bei hochgestellten (dunkel gefärbten) Harnen müssen die Farbstoffe ausgefällt werden. Dieses geschieht nach Zusatz von 10 $cm^3$ einer Bleiacetatlösung zu 40 $cm^3$ Harn. Das Filtrat erscheint beinahe farblos. Mitunter muß der Harn wiederholt filtriert werden.

Bei der Berechnung darf man natürlich, falls eine Verdünnung des Harnes mittels Bleiacetat stattfand, dieselbe nicht vergessen und es ist dem gefundenen Werte $^1/_5$ desselben zuzuaddieren.

Mit dem filtrierten klaren Harn wird nun ein 20 *cm* langes, getrocknetes, an einem Ende bereits verschlossenes Polarisationsröhrchen in der Weise gefüllt, daß die Flüssigkeit oben am Röhrchen eine Kuppe bildet, welche durch das Deckgläschen vorsichtig bei Seite geschoben wird, damit keine Luftbläschen zurückbleiben. Darauf wird der Deckel (nicht zu stark) aufgeschraubt und das Rohr mit einem Tuche getrocknet.

Man überzeugt sich, indem man durch das nach dem Fenster hingehaltene Rohr blickt, ob die Flüssigkeit genug durchsichtig ist und ob sich keien störenden Luftbläschen darin befinden. Daraufhin wird das Röhrchen in den Polarisationsapparat gebracht und die Drehung auf der Skala abgelesen. Bei den hier angeführten Apparaten (§ 22) kann der Prozentgehalt an Zucker direkt abgelesen

werden. Durch das Vorkommen der linksdrehenden Substanzen im Harne (siehe Glykuronsäure, β-Oxybuttersäure) kann der polarimetrische Nachweis der Dextrose vereitelt werden. Es ist in solchen Fällen, wo die titrimetrische Methode viel höhere Resultate ergibt als die polarimetrische Bestimmung, der Nachweis durch Vergährung (§ 68 *b*, γ) zu kontrollieren und der bereits vergohrene und über Kieselguhr filtrierte Harn nochmals polarimetrisch zu untersuchen (§ 57).

### β) Titrimetrische Bestimmung.

Dieselbe beruht darauf, daß eine Kupfersulfatlösung von bestimmtem Gehalt mit dem fraglichen Harn titriert wird, und zwar so lange, bis das ganze vorhandene Kupfer in Form von Kupferoxydul herausfällt und infolgedessen die obenstehende Flüssigkeit vollkommen farblos erscheint.

Der Harn, welcher nach dieser Methode zu prüfen ist, muß vollkommen eiweißfrei sein (§ 74 *f*) und soll nicht mehr als 1% Zucker enthalten, besser weniger. Die vorausgegangene qualitative Probe wird über den annähernden Gehalt an Zucker eine Aufklärung geben, und es wird demnach bei schwacher Reduktion der Harn unverdünnt oder mit gleichem Volumen Wasser vermengt zur Untersuchung benützt, bei starker Reduktion, je nach dem Bedarfe, im Verhältnisse 1 : 5 bis 1 : 10 mit destilliertem Wasser verdünnt. (Die Verdünnung des Harnes 1 : 5 wird in den meisten Fällen ausreichen.)

Ausführung: 5 $cm^3$ der Kupfersulfatlösung (§ 31*c*) und 5 $cm^3$ Seignettsalzlösung (§ 31*c*) werden in ein Kölbchen oder in ein größeres Becherglas hineinpipettiert und mit destilliertem Wasser auf etwa 50 $cm^3$ verdünnt.

Diese verdünnte Fehling'sche Lösung wird bis zum beginnenden Sieden erhitzt und darauf mit dem verdünnten Harne titriert. Zuerst läßt man einige (etwa 4—5) Kubikzentimeter des Harnes zufließen, worauf nach einigen Sekunden eine Ausscheidung von Kupferoxydul bemerkbar wird. Man läßt den gebildeten Niederschlag absetzen und beobachtet, ob die obenstehende Flüssigkeit noch blau gefärbt erscheint, was am besten zu sehen ist, indem

man das Gefäß etwas geneigt gegen das Fenster hält und von der Seite betrachtet. Wenn die Flüssigkeit noch blau erscheint, so wird unter anhaltendem Kochen in kleinen Mengen der Harn zugesetzt und von Zeit zu Zeit in angegebener Weise betrachtet.

Wenn die Flüssigkeit über dem entstandenen Niederschlag bereits farblos geworden ist, so ist die Reaktion zu Ende.

Zur Beurteilung der Farblosigkeit gehört einige Übung, da, so lang sich die suspendierten Partikelchen von Kupferoxydul nicht vollkommen abgesetzt haben, die Flüssigkeit einen blauen Schimmer zeigt.

Man kann sich davon überzeugen, ob schon alles Kupfer ausgefällt wurde, indem man eine kleine Probe durch ein doppeltes und dichtes Filterchen abfiltriert, mit etwas Essigsäure ansäuert und einige Tropfen Ferrocyankalium zusetzt. Eine rötliche oder bräunliche Färbung zeigt an, daß sich im Filtrate noch Kupfer befand und die Reaktion nicht beendet war.

Da das Kupferoxydul manchmal in sehr feinen Körnchen ausfällt, welche imstande sind auch ein dichtes Filterchen zu durchdringen, ist es zu empfehlen, daß man sich auch ohne dieser Probe zurechtfindet und die Farblosigkeit der Lösung mit freiem Auge beurteilt, was nach einiger Übung sehr gut gelingt.

Es ist zu empfehlen, diese Probe nochmals zu wiederholen, und zwar in der Weise: Wäre die bläuliche Färbung bei dem letzten Ablesen noch deutlich gewesen und verschwand plötzlich nach der weiteren Zugabe, so ist es wahrscheinlich, daß übertitriert wurde.

Man setzt zu der siedenden Fehling'schen Lösung auf einmal die bei der ersten Bestimmung bis zum vorletzten Ablesen gebrauchte Menge Harnes zu und tröpfelt vorsichtig in kleinen Quantitäten den Harn zu.

Berechnung: 10 *cm*³ Fehling'scher Lösung = 50 *mg* Dextrose, respektive 50 *mg* Dextrose reduzieren quantitativ das in dieser Lösung vorhandene Kupfer.

Verbraucht wurden 20 *cm*³ des verdünntes Harnes (1 : 5), also 20 : 5 = 4 *cm*³ des urprünglichen Harnes.

$$4 : 50 = 100 : x$$

$$x = 1250 \text{ } mg, \text{ oder } 1{\cdot}25\% \text{ Dextrose.}$$

Die titrimetrische Bestimmung ist allen anderen quantitativen Methoden zur Bestimmung des Harnzuckers vorzuziehen, da dieselbe sehr genaue Resultate liefert.

Der Fehler, der dadurch entstehen kann, daß auch andere reduzierende Stoffe, welche im Harne vorkommen, einen Teil des Kupfers in Anspruch nehmen könnten, kann folgenderweise ausgeglichen werden:

100 $cm^3$ des Harnes werden mit einem erbsengroßen Stück Hefe versetzt und vergähren gelassen. Nach einem Tage filtriert man den Harn und wiederholt mit demselben, ohne denselben zu verdünnen, die oben angegebene Titration.

Die dabei nachgewiesene Menge der reduzierenden Stoffe wird auf den Wert von Zucker berechnet und von dem früheren Resultate abgezogen.

Zu den im Harne vorkommenden reduzierenden Stoffen sind außer Harnsäure u. a. besonders manche von den gepaarten Glykuronsäuren (§ 67) zu nennen.

Sollte man durch die polarimetrische Bestimmung zu geringe und durch die Titration zu hohe Werte erhalten, so ist die Bestimmung durch die Vergährung (§ 68*b*, γ) zu kontrollieren.

### γ) Gährungsprobe.

Die Gährungsproben beruhen darauf, daß die Dextroselösung durch Bierhefe in Alkohol und Kohlensäure gespalten wird. Die sich entwickelnde Kohlensäure wird in dazu bestimmten Apparaten gemessen und aus dem Volumen derselben der ursprüngliche Zuckergehalt berechnet.

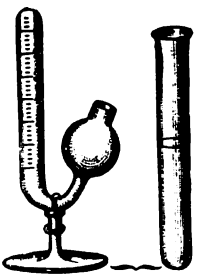


Fig. 42.

Zu diesem Zwecke sind sehr verschiedene Apparate, alle auf demselben Prinzipe beruhend, ersonnen worden.

Einer der ältesten und noch immer häufig gebrauchten Apparate für praktische Zwecke ist der von Einhorn (Fig. 42).

Eine zweckmäßige Modifikation hat derselbe Apparat durch Fibich erfahren (Fig. 43).

Bedingungen der Untersuchung: Es muß eine vollkommen zuckerfreie Hefe (s. u.) verwendet werden und der Harn muß sauer reagieren. Die alkalischen Harne sind vorher mit etwas Weinsäure anzusäuern.

Der Harn darf ferner nicht mehr als 1% Zucker enthalten.

Es sind Harne vom spezifischen Gewicht 1·018 bis 1·022 zweifach,
1·022 bis 1·028 fünffach,
1·028 bis 1·038 zehnfach
zu verdünnen.

Fig. 43.

Durchführung: Ein etwa erbsengroßes Stück frischer Bierhefe wird in die dem Apparate beigegebene Eprouvette hineingetan und mit dem bis zur Marke aufgefüllten verdünnten Harn durch Schütteln aufgeschwemmt.

Mit dem Inhalte der Eprouvette wird der Apparat in der Weise beschickt, daß man einfach die Birne des Apparates füllt und nachher denselben so neigt, daß die Flüssigkeit allmählich die im Zylinder befindliche Luft verdrängt und derselbe vollständig aufgefüllt ist.

Es darf keine Luftblase zurückbleiben.

Der gefüllte Apparat wird bei gewöhnlicher Zimmertemperatur, besser bei einer solchen von 25° (im Winter in der Nähe des Ofens) aufgestellt und nach 24 Stunden abgelesen.

Falls Zucker vorhanden ist, geht die Gährung alsbald vor sich. Die Kohlensäure sammelt sich bei dem Einhorn'schen Apparat in der Spitze des Zylinders und treibt den Harn in die Birne zurück.

Nachdem die Gährung beendet ist, liest man an der am Zylinder angebrachten Skala direkt den Prozentgehalt an Zucker ab.

Um sich von der Brauchbarkeit der Hefe zu überzeugen, sollte man zweckmäßig mit drei gleichen Apparaten folgend arbeiten:

Der erste wird, wie angegeben mit Hefe und Harn gefüllt, der zweite nur mit Hefe und Wasser, der dritte mit einer Dextroselösung und Hefe.

Im zweiten Falle darf sich, falls die Hefe vollkommen zuckerfrei war, keine Kohlensäure entwickeln; im dritten Falle geht, falls die Hefe noch brauchbar ist, eine lebhafte Kohlensäure-Entwicklung vor sich.

Da der Apparat bloß für 1% Zucker geaicht ist, muß der Harn von höherem Zuckergehalt entsprechend verdünnt werden (s. o.).

Beim Ablesen ist darauf nicht zu vergessen, wie stark der Harn verdünnt wurde. Es empfiehlt sich die Verdünnung des Harnes mit einem Fettstift auf der Birne zu notieren.

Es hätte z. B. der Apparat $^3/_4$% gezeigt = 0·75. Der Harn wurde auf das fünffache verdünnt, also $0{\cdot}75 \times 5 = 3{\cdot}75$% Dextrose im ursprünglichen Harn.

Da die Gährungsmethode den sichersten Nachweis von Zucker liefert, so wird dieselbe in solchen Fällen, wo der Nachweis durch andere Methoden (Trommer, Fehling u. a.) nicht vollkommen positiv ausfällt, zu Rate gezogen.

Zum qualitativen Nachweis wird man sich ebenfalls des Einhorn'schen oder des Fibich'schen Apparates bedienen.

In Ermanglung derselben wird die Gay-Lussac'sche Bürette (Fig. 32) denselben Dienst leisten, ja sie wird sogar dort wo es sich bloß um Spuren von Zucker handelt, diese übertreffen.

Dieselbe wird mit einigen (etwa 5) Kubikzentimetern Quecksilber gefüllt, darauf mit Harn, der mit Hefe versetzt wurde, bis zum Rande vollgegossen und mit einem gut passenden, durchlochten Kautschukstöpsel versehen, wobei der überschüssige Harn bei der Bohrung herausfließt. Nun verschließt man die Öffnung des Stöpsels mit einem kurzen gut passenden Glasstab, liest das Niveau im engen Rohre der Bürette ab, und überläßt bei derselben Temperatur der Gährung.

Die mindeste Kohlensäure-Entwicklung gibt sich kund, indem das Quecksilber im engen Rohre der Bürette steigt.

### δ) Der Vorgang bei der Untersuchung des Harnes auf Zucker.

Man stellt zuerst die Worm-Müller'sche und dann die Nylander'sche Probe an.

Gewöhnlich werden schon diese Proben ein vollkommen sicheres Resultat liefern, manchmal jedoch wird durch Vorhandensein anderer reduzierender Substanzen der Nachweis nicht vollkommen positiv erscheinen.

In solchen Fällen, wo die Reduktion undeutlich oder zweifelhaft erscheint, wird man eine Gährungsprobe folgen lassen.

Ebenfalls wird durch die Phenylhydrazinmethode der Zucker, falls er auch nur in Spuren vorhanden ist, nachgewiesen.

Bei Gegenwart von Zucker ist es angezeigt, die Reaktionen auf Aceton (§ 55) und Acetessigsäure (§ 56) folgen zu lassen.

## § 69. Linksdrehende Zuckerarten.

Man beobachtet nicht selten, daß die polarimetrische Bestimmung des Zuckers (§ 68 *b*, *α*) geringere Werte liefert, als die Vergährungsprobe (§ 68 *b*, *γ*). In solchen Fällen kommen vor allem die Glykuronsäuren (§ 67) in Betracht, ferner noch zwei im Harne vorgefundene linksdrehende Körper, nämlich der zuckerähnliche Körper Laiose und der Fruchtzucker (Lävulose). Beide besitzen ebenfalls die Eigenschaft, die Ebene des polarisierten Lichtes nach links zu drehen und können einen polarimetrischen Zuckernachweis vereiteln.

Ihr Vorkommen ist aber außerordentlich selten und es soll hier nur auf dieselben aufmerksam gemacht werden.

## § 70. Indoxylschwefelsäure $C_8H_7NSO_4$.

(Harnindikan — Uroglaucin.)

Die Indoxylschwefelsäure oder einfach Indikan genannt, ist ein Abkömmling des Indols, eines Körpers, der sich bei der Pankreasfäulnis

bildet, späterhin im Körper zu Indoxyl oxydiert und schließlich mit der Schwefelsäure zum obigen Körper, nämlich Indikan wird.

Die Indoxylschwefelsäure kommt im Harne an Kalium gebunden als indoxylschwefelsaures Kali vor, welches durch Oxydation einen blauen, durch Chloroform ausschüttelbaren Farbstoff, Harnindigo liefert.

$$C_8H_6NKSO_4 + O = C_8H_5NO_2 + KHSO_4.$$

### *a)* Prüfung auf Indikan.

Die Eprouvette wird zur Hälfte mit dem zu prüfenden Harn gefüllt, mit dem gleichen Quantum — nicht ganz voll — konzentrierter Salzsäure versetzt und ein einziger Tropfen einer Eisenchloridlösung zugefügt.

Indoxylreiche Harne werden dadurch gewöhnlich mißfärbig, und nach dem Ausschütteln der Flüssigkeit mit wenig (1 bis 2 $cm^3$) Chloroform färbt sich dieselbe blau.

Das Ausschütteln geschieht in der Weise, daß man die Eprouvette mit dem Daumen verschließt und wiederholt umkehrt oder aus einer Eprouvette in die andere öfters umfüllt. (Ein zu starkes Schütteln könnte leicht eine Emulsion bewirken, aus der sich das Chloroform nur langsam abscheidet.)

Bei der Ausführung der Indikanprobe kommt es vor, daß nach Medikation mit Jod und jodsauren Salzen (§ 84) das Jod abgespalten wird. Dieses wird durch Chloroform mit einer himbeerroten Farbe ausgeschüttelt.

Bei gleichzeitigem Vorhandensein von Jodsalzen und Indikan erfolgt eine violette Färbung. Durch größeren Zusatz von Ferrichlorid könnte, da dieses auch in das Chloroform übergeht, bei Vorhandensein von Indikan eine grünliche Ausschüttelung resultieren (Mischfarbe von Gelb und Blau). Da Spuren von Indikan in jedem Harne vorkommen, jedoch mit dem obigen Reagens nicht nachweisbar sind, wäre es unzweckmäßig bei einem positiven Ausfall der Reaktion sich der Bezeichnung »Indikan vorhanden« zu bedienen, sondern man pflegt je nach der Nuance der Ausschüttelung die Vermehrung als eine mäßige oder leichte, starke oder übermäßige zu bezeichnen. (Die normalen Harne enthalten bloß solche Spuren von

Indikan, daß sie entweder keine oder nur eine kaum merkbare Färbung des Chloroforms ergeben.)

Die Oxydation eines indikanreichen Harnes kann mitunter schon innerhalb der Harnwege vor sich gehen und es wird dann ein bläulich gefärbter Harn entleert. Recht oft geschieht es, daß sich indikanreiche Harne, die längere Zeit an der Luft stehen, bläulich färben, und daß besonders an der Oberfläche derselben sich das Indigo schollenförmig abscheidet und dann näher unter dem Mikroskope besichtigt werden kann (Atlas, Tafel VI).

Die Frage, ob der Harn Indol oder Indoxyl enthält, wird durch die Reaktion auf Indikan beantwortet, denn wenn dieselbe positiv ausfällt, mußten zuerst die beiden Oxydationsprodukte der Indoxylschwefelsäure, oder kurz des Indikans vorhanden sein.

## § 71. **Skatoxylschwefelsäure $C_9H_8NSO_4$.**

Analog dem Indol ist auch das Skatol als Produkt der Eiweißfäulnis im normalen Harne in Spuren vorhanden. Es kommt ebenfalls an Schwefelsäure und Kalium gebunden, als skatoxylschwefelsaures Kalium $C_9H_8NKSO_4$ vor.

### *a)* Der Nachweis von Skatoxyl

wird ebenfalls wie der von Indoxyl erbracht. Schon nach dem Zusatze von Salzsäure allein entsteht in skatoxylreichen Harnen eine dunkelrote bis violette Färbung, welche sich zum Unterschiede von Indikan nicht mit Chloroform ausschütteln läßt, dagegen aber leicht durch Amylalkohol mit roter Farbe der Flüssigkeit entzogen wird.

Nach Zusatz von Salpetersäure färben sich skatoxylhaltige Harne kirschrot.

## § 72. **Hippursäure.**

(Siehe Atlas, pag. 18, Tafel III.)

## § 73. **Gallensäuren.**

Die Gallensäuren (Cholsäure, Glykochol- oder Taurocholsäure und Fellinsäure) kommen im normalen Harne in außerordentlich

geringen, kaum nachweisbaren Spuren vor, sogar in pathologischen Fällen erscheinen diese Säuren in sehr kleinen Mengen.

Der Nachweis derselben gelingt im Harne direkt nicht und sie müssen zuerst aus demselben isoliert werden.

### *a*) Methode von Plattner.

100 $cm^3$ oder mehr Harn werden mit Bleiessig und Ammoniak gefällt, der Niederschlag mit Wasser gewaschen (§ 7), getrocknet und mehrmals mit absolutem Alkohol gekocht und filtriert.

Die Lösung (gallensaures Blei) wird mit einigen Tropfen Sodalösung zur Trockene eingedampft, der Rückstand abermals mit absolutem Alkohol gekocht und auf ein kleines Volumen verdampft.

Darauf wird die Lösung mit Äther geschüttelt.

Die Gallensäuren fallen in Form eines amorphen Niederschlages aus, aus dem nach längerem Stehen sehr feine, zu Büscheln gruppierte Nadeln auskristallisieren.

Mit dem isolierten Niederschlage wird die von Pettenkofer angegebene Reaktion ausgeführt. Die Kristalle werden in etwas Wasser aufgelöst, einige Tropfen Rohrzuckerlösung (1 : 10) zugegeben, und darauf vorsichtig konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt.

Es entsteht zuerst eine rote, später eine prächtig violette Färbung.

## § 74. Eiweißstoffe.

Ein normaler Harn enthält nur Spuren einer Art von Eiweiß, des sogenannten Mucins. Andere Eiweißarten, wie Serumalbumin, Serumglobulin, Hämoglobin, Fibrin, Peptone und Albumosen, fehlen dem normalen Harne stets. Die Abscheidung von Eiweiß im Harn ist unter dem Namen Albuminurie bekannt. Bei dem Nachweise derselben ist es von großer Wichtigkeit zu wissen, ob das Eiweiß nicht aus den Harnwegen stammt und ob dem Harne nicht eiweißhaltige Körper, wie Eiter, Blut (Menstrualblut) u. dgl. beigemengt wurden. In solchen Fällen spricht man von einer unechten oder Pseudo-Albuminurie.

Die mikroskopische Untersuchung des Sedimentes wird in den meisten Fällen einen Aufschluß geben. Solcher Harn enthält ge-

wöhnlich nur Spuren von Eiweiß, aber das Sediment ausnahmslos Blutkörperchen, Eiter, Spermatozoiden oder andere Gebilde (Atlas, Tafel VIII).

Als wahre Albuminurie wird eine solche Eiweißabscheidung bezeichnet, wo das Eiweiß aus der Niere stammt (renales Eiweiß). Eine solche Abscheidung wird meist von Nierenelementen (Nierenepithelien, Nierenzylindern) begleitet, welche in dem Sedimente zu finden sind (Atlas, Tafel VII, X).

Die wichtigsten zwei im Harne vorkommenden Eiweißstoffe, welche den größten Prozentsatz des Eiweißgehaltes ausmachen, sind das Serumalbumin und Serumglobulin (Paraglobulin). Diese beiden kommen hauptsächlich in Betracht und werden gewöhnlich zusammen nachgewiesen, da für die klinische Untersuchung ihre Trennung nicht von Bedeutung ist. Der Nachweis von anderen Eiweißstoffen erfolgt nur in speziellen Fällen, wie unten angegeben.

Da die Ermittlung von Eiweiß im Harne sehr wichtig ist, darf man sich in zweifelhaften Fällen nie mit einer Reaktion begnügen, sondern man muß noch andere Reaktionen zu Rate ziehen.

### *a)* **Mucin.**

Das Muzin ist ein Produkt der Schleimwege des Urogenitalsystems. Es ist derselbe Körper, der beim Auskühlen des Harnes als Hauptbestandteil der sogenannten Nubecula, als Wölkchen suspendiert erscheint. Im Frauenharne (Vaginalschleim) ist dieses Wölkchen bedeutend dichter als im Männerharne.

#### α) Nachweis.

Man versetzt den Harn (der, falls er zu konzentriert sein sollte, auf das Doppelte mit Wasser zu verdünnen ist, um die eventuelle Fällung der harnsauren Salze hintanzuhalten) mit einigen Tropfen konzentrierter Essigsäure. Bei Gegenwart von Mucin entsteht eine Trübung, welche nach Zusatz von Salpetersäure verschwindet. Sollte sich die Trübung nach Zusatz von Salpetersäure nicht auflösen, im Gegenteile noch deutlicher werden, so ist der Harn auf Eiweiß zu untersuchen.

### *b)* Albumin und Globulin.

(Das Eiweiß im engeren Sinne des Wortes.)

Die Eiweißstoffe besitzen die Eigenschaft die Ebene des polarisierten Lichtes (§ 22) nach links zu drehen und es ist somit ein Harn, der auf Zucker zu untersuchen ist, stets von Eiweiß zu befreien (§ 74*f*).

Bedingungen der Untersuchung:

1. Der auf Eiweiß zu untersuchende Harn muß vollkommen klar sein und falls durch einfache Filtration nicht ein vollkommen klares Filtrat resultiert, so schüttelt man den Harn mit einer Messerspitze Kieselguhr und filtriert wiederholt (§ 19).

Sollte auch dieses Verfahren versagen, was aber sehr selten den Fall ist, so füllt man den zu untersuchenden Harn in zwei gleich weite Eprouvetten; die eine benützt man zur Ausführung der Reaktion und vergleicht dann mit dem Inhalte der zweiten.

2. Konzentrierte Harne sind mit dem gleichen Volumen destillierten Wassers zu verdünnen. (Die nach Zusatz von Salpetersäure sich eventuell abscheidenden Urate, könnten eventuell eine Eiweißtrübung vortäuschen.)

3. Bei positivem Ausfall der Reaktion ist das Sediment einer mikroskopischen Besichtigung zu unterziehen, ob sich darin keine eiweißhaltigen Verunreinigungen befinden.

4. Der alkalisch reagierende Harn ist zuerst mit wenig Essigsäure anzusäuern.

#### α) Qualitativer Nachweis.

1. Kochprobe. Man füllt eine Eprouvette ungefähr bis zu einem Drittel mit dem Harne und kocht einige Sekunden lang auf. Darauf setzt man etwa 15 Tropfen konzentrierte Salpetersäure zu. Falls beim Kochen eine Trübung oder ein Niederschlag entstand, der sich nach Zusatz von Salpetersäure aufgelöst hat, so rührte er von Phosphaten her (§ 53). Bei Anwesenheit von Eiweiß bildet sich nach Zugabe von Salpetersäure zu dem gekochten Harn ein flockiger, weißer, schmutziger oder gefärbter (Gallenfarbstoffe, Blut) Niederschlag.

2. Heller'sche (sogenannte Spitals-) Probe. In eine Eprouvette oder ein Spitzglas schüttet man einige Kubikzentimeter Salpetersäure und schichtet darauf vorsichtig den Harn, welchen man längs der Wände des geneigt gehaltenen Glases zufließen läßt. Wenn Eiweiß vorhanden ist, so entsteht unmittelbar an der Berührungsstelle ein von beiden Seiten begrenzter weißer Ring (Acidalbumin), der sich in Alkohol nicht auflöst.

3. Mögliche Täuschungen. In sehr stark konzentrierten Harnen könnte der salpetersaure Harnstoff in Kristallen ausfallen und sich an der Berührungsstelle absetzen.

In Harnen, welche reich an harnsauren Salzen sind, könnten diese ebenfalls gefällt werden. In beiden Fällen wird durch vorherige Verdünnung des Harnes, etwa auf das Doppelte, vorgesorgt.

In Harnen, welche reich an Mucin sind, erfolgt bei der Heller'schen Probe eine über der Grenzschichte gelegene, schwache, breite Trübung, die sich beim Umschütteln auflöst.

Die Ausscheidung von Harzsäuren, nach Medikation mit Kopaiva oder Tolubalsam und anderen, welche in Form einer gleichmäßigen Trübung zustande kommt, ist nach Zusatz von Alkohol löslich.

Farbige Ringe, welche bei dieser Probe in jedem Harne entstehen (rote bis violette), und welche auf der Oxydation der Harnfarbstoffe durch Salpetersäure beruhen (besonders indikanreiche Harne), ferner bei Gegenwart von Gallenfarbstoffen die Gmelin'sche Reaktion (§ 78 *a*) gebenden, haben mit der Eiweißreaktion nichts zu tun.

4. Boedecker'sche Ferrocyankaliprobe. 10 $cm^3$ Harn werden bis zur sauren Reaktion mit etwa sechs Tropfen Essigsäure versetzt (ein Überschuß von Essigsäure ist zu vermeiden, da dadurch das Eiweiß teilweise oder ganz gelöst wird). Die dabei eventuell entstandene Trübung (Mucin oder harnsaure Salze) wird durch Filtration beseitigt und dem Filtrat tropfenweise eine Ferrocyankalilösung zugegeben. Bei sehr geringem Eiweißgehalt tritt erst nach einigen Minuten eine Trübung, bei höherem Eiweißgehalt sofort ein flockiger Niederschlag auf.

5. Farbenreaktionen auf Eiweiß. Das Koagulum von Eiweiß, welches bei der Kochprobe gewonnen wurde, kann zweckmäßig noch zu den nachstehenden Farbenreaktionen benützt werden. Das Koagulum ist zuerst am Filter zu sammeln und mit destilliertem Wasser auszuwaschen.

*aa)* Xanthoproteinsäurereaktion. Mittels einer Glasspatel wird eine Partie des Koagulums in eine Eprouvette gebracht, mit etwas konzentrierter Salpetersäure versetzt und erwärmt. Das Eiweiß löst sich zum Teil oder vollkommen mit gelber Farbe auf. Nach dem Übersättigen mit Ammoniak färbt sich die Flüssigkeit orangerot.

*bb)* Millon'sche Reaktion. Wie früher angegeben, wird eine Partie des Koagulums mit etwas Millon'schem Reagens (R. 38) erhitzt. Das Koagulum nimmt eine rote Farbe an.

*cc)* Biuretreaktion. Eine Partie des Koagulums wird mit starker Kalilauge versetzt, wodurch der größte Teil in Lösung gebracht wird. Darauf wird tropfenweise unter Umschwenken eine 10%ige Kupfersulfatlösung zugesetzt. Die Flüssigkeit färbt sich zuerst rosa, später violett und zuletzt blaurötlich.

Alle diese drei Reaktionen sind für sämtliche Eiweißstoffe charakteristisch.

### β) Quantitativer Nachweis.

1. Gewichtsanalytische Bestimmung nach Scherer 100 $cm^3$ Harn werden (falls derselbe alkalisch sein sollte, mit wenigen Tropfen verdünnter Essigsäure schwach angesäuert) in einem Becherglase etwa eine halbe Stunde lang am Wasserbade gekocht bis das ganze Eiweiß koaguliert ist und der obenstehende Harn klar erscheint, nochmals am Drahtnetze aufgekocht. Falls sich das Eiweiß nicht in deutlichen Flocken abscheiden sollte, setzt man tropfenweise, am besten mittels eines Glasstabes, stark verdünnte Essigsäure zu und rührt jedesmal um, bis eben eine flockige Abscheidung erfolgt. Darauf wird der Harn und das Eiweißkoagulum auf ein aschenfreies, bei 100° getrocknetes und gewogenes Filter gebracht (§ 7). Nun wird dasselbe mit heißem Wasser und nachher mit Alkohol und Äther ausgewaschen und getrocknet. Das Trocknen des Filterchens geschieht entweder im Trichter direkt oder

indem man dasselbe auf ein Uhrglas legt und im Trockenschrank bei 110° trocknet. Daraufhin wird das Filterchen bis zur Gewichtskonstanz (§ 16) gewogen. Das gewonnene Eiweiß zeigt meist eine gelbliche bis bräunliche Färbung. Nachdem es aber möglich ist, daß mit dem Eiweiß auch phosphorsaure Salze mitgerissen werden, so ist es bei einer sehr genauen Bestimmung nötig, das Filterchen samt dem Eiweiß zu veraschen (§ 11), die weißgebrannte Asche zu wägen und deren Gewicht von dem früher gefundenen Gewichte des Eiweißes in Abrechnung zu bringen. Der Gehalt an Eiweiß könnte auch aus dem am Filter gewonnenen Koagulum nach Kjeldal (§ 62) bestimmt werden. Der gefundene Stickstoffgehalt ist durch Multiplikation mit 6·25 auf Eiweiß umzurechnen.

2. Bestimmung nach Esbach. Diese beruht darauf, daß die Pikrinsäurelösung in eiweißreichen Harnen einen flockigen Niederschlag abscheidet. Aus dem Volumen des Niederschlages kann in einer graduierten Eprouvette schätzungsweise der Gehalt ermittelt werden. Zu diesem Zwecke bedient man sich eines graduierten engen Zylinders (Albuminometer, Fig. 44). Derselbe gleicht einer gewöhnlichen Eprouvette von starkem Glas, welche eine eingravierte Skala zur Ablesung der Höhe des abgesetzten Niederschlages trägt.

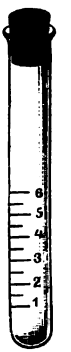


Fig. 44.

Ausführung der Bestimmung: Bis zur Marke *U* wird ein früher filtrierter saurer Harn gefüllt und daraufhin bis zur Marke *R* das Reagens zugegeben. Nun wird das Gläschen mit einem Kautschukstöpsel oder Daumen verschlossen, mehreremale umgekehrt, damit sich beide Flüssigkeiten vollständig vermischen. (Ein Schütteln ist zu vermeiden, da sonst die entstandenen Luftbläschen das Koagulum in der Nähe der Oberfläche halten.) Das Albuminometer wird 24 Stunden bei gewöhnlicher Zimmertemperatur ruhig stehen gelassen und darauf die Höhe des Sedimentes auf der Skala abgelesen. Die Teilstriche bedeuten 1 pro mille (nicht Prozente).

Beispiel: Man hat abgelesen drei Teilstriche, d. h. der Harn enthält drei Teile Eiweiß in tausend Teilen, oder 0·3%.

Diese Methode kann keinen Anspruch auf vollkommene Genauigkeit erheben, sie liefert jedoch für praktische Zwecke ganz brauchbare Resultate und wird daher ihrer Einfachheit halber andern Methoden vorgezogen. Bei Medikation mit Chinin und Antipyrin (§ 84), welche mitunter in großen Mengen eingenommen werden, ist eine Vorsicht geboten, da durch die Pikrinsäure sämtliche Alkaloide sowie Basen überhaupt gefällt werden.

Ein durch Pikrinsäure gefällter Eiweißniederschlag erscheint unter dem Mikroskope amorph. Kristallinisch werden außer Chinin und Antipyrin auch die Harnsäure, Kreatinin und andere Körper gefällt. Es ist daher empfehlenswert, bei geringen Niederschlägen sich zu überzeugen, ob dieselben nicht kristallinisch sind und eventuell von einem der genannten Körper herrühren.

### γ) Trennung von Albumin und Globulin.

Methode nach Hofmeister und Pohl. Dieselbe beruht darauf, daß das Globulin mit Ammoniumsulfat fällbar ist.

Bedingung der Untersuchung: Der Harn darf nicht sauer reagieren (bei saurer Reaktion wird auch das Globulin gefällt).

Nachweis: Zur Beseitigung der sauren Reaktion ist der Harn mit Ammoniak zu neutralisieren. Der nach Zusatz von Ammoniak entstandene Niederschlag wird abfiltriert und das Filtrat mit dem gleichen Volumen einer gesättigten Ammoniumsulfatlösung versetzt.

Der gebildete Niederschlag wird nach dem Absetzen auf ein gewogenes Filter gebracht und so lange mit der auf das Doppelte mit destilliertem Wasser verdünnten Ammoniumsulfatlösung gewaschen, bis im Filtrate durch die Boedecker'sche Ferrocyankaliumprobe (§ 74 *b*, α, 4) kein Eiweiß mehr nachzuweisen ist.

Daraufhin wird der Niederschlag mit heißem Wasser, Alkohol und Äther gewaschen, bei 110° getrocknet und gewogen bis zur Gewichtskonstanz (§ 16).

Die nach dem Verbrennen resultierende Asche (§ 11) ist von dem früheren Resultate abzuziehen. Es erfolgt das Gewicht von Globulin.

### *c)* Hemialbumose (Albumose, Propepton).

Mit diesem Namen wird ein Gemenge von Eiweißkörpern bezeichnet, welche bei der Verdauung ein Zwischenglied zwischen Albumin und Peptonen bilden. Im normalen Harn fehlen die Hemialbumosen stets, gefunden werden sie im spermahaltigen Harne und andern. Sie zeichnen sich dadurch aus, daß sie beim Kochen des angesäuerten Harnes nicht gerinnen und somit leicht übersehen werden.

α) Nachweis von Hemialbumosen neben Albumosen.

Aus dem Harne wird das Eiweiß durch Koagulieren (§ 74*f*) entfernt, das klare Filtrat mit Kalilauge stark alkalisch gemacht und hiezu tropfenweise eine schwache Kupfersulfatlösung zugesetzt. Bei Gegenwart von Hemialbumosen entsteht eine rötliche oder violette Färbung (Biuretreaktion).

### *d)* Pepton.

Pepton, besser gesagt Peptone, kommen im normalen Harne nicht vor. Sie werden mit den gewöhnlichen Eiweißreaktionen (Kochen, Salpetersäure u. a.) nicht gefällt, dagegen aber aus salzsauren Lösungen mit Phosphorwolfram- oder Phorphormolybdänsäure. Darauf beruht der nachstehende Nachweis:

α) Nachweis von Salkowski.

50 $cm^3$ Harn werden mit Salpetersäure angesäuert, mit Phosphorwolframsäure gefällt und erwärmt. Es bildet sich ein harzartiger Niederschlag. Dieser wird mit destilliertem Wasser wiederholt ausgewaschen und soviel Kalilauge tropfenweise zugesetzt, bis der Niederschlag in Lösung gebracht wird. Die dabei entstandene blaue Lösung wird so lange erwärmt, bis eine schmutziggraue Trübung resultiert, das Gläschen wird abgekühlt und nun tropfenweise unter Umschwenken eine 1%ige Kupfersulfatlösung zugesetzt. Wenn Pepton vorhanden ist, so färbt sich die Flüssigkeit schön rot. Urobilinreiche Harne können eventuell die Reaktion vortäuschen (§ 79).

### *e)* Fibrin.

Das Fibrin findet sich im Harne selten, und zwar bei Blutungen der Harnwege u. a. Es wird meistens schon geronnen mit dem Harne entleert und bildet dann in demselben ein flockiges Sediment (Atlas, Tafel IX), selten eine Gallerte.

Nachweis von Fibrin: Das flockige Sediment wird am Filter gesammelt und mit einer 5%igen Kochsalzlösung bis zur Entfernung des Blutfarbstoffes gewaschen (bis das Filtrat keine Eiweißreaktion mehr gibt). Der Rückstand (Fibrin) löst sich in der Wärme mit einer 1%igen Sodalösung auf und liefert dann, mit Essigsäure angesäuert, die allgemeinen Eiweißreaktionen.

### *f)* Abscheidung von Eiweiß im Harne.

Da bei vielen Untersuchungen des Harnes nur ein eiweißfreier Harn verwendet werden darf, soll hier, um Wiederholungen zu vermeiden, ein für allemal die Abscheidung desselben beschrieben werden. Diese gelingt in den meisten Fällen durch Aufkochen des Harnes. Der Harn muß sauer reagieren und es sind daher die schwach sauer reagierenden Harne, jedenfalls aber die alkalischen Harne, vorher mit Essigsäure anzusäuern. Der angesäuerte Harn (Essigsäure darf nur in geringer Menge zugegeben werden) wird bis zum Sieden erhitzt und von der Flamme entfernt. Falls sich das Eiweiß nicht sogleich in großen Flocken abscheidet, so fügt man tropfenweise mit einem Glasstabe verdünnte Essigsäure unter Erwärmen so lange zu, bis eben eine flockige Abscheidung zustande kommt und der obenstehende Harn vollkommen klar erscheint. Nach nochmaligem kurzen Kochen filtriert man das Eiweißkoagulum ab. Das Filtrat muß vollkommen klar sein, sollte es nicht der Fall sein, so wurde demselben entweder eine ungenügende Menge oder ein Überschuß von Essigsäure zugegeben. In solchen Fällen empfiehlt es sich, den Versuch zu wiederholen.

## § 75. Blut und Blutfarbstoffe.

Das Blut besteht bekanntlich aus einer eiweißhaltigen Flüssigkeit (Blutserum), in welcher die roten und weißen Blutkörperchen suspendiert vorkommen (Atlas, Tafel VIII).

Die Färbung der roten Blutkörperchen ist durch das Oxyhämoglobin bedingt.

Im Harne können entweder die Blutkörperchen oder bloß der rote ausgelaugte Farbstoff vorkommen.

Den ersten Fall bezeichnet man als Hämaturie, wenn die roten Blutkörperchen in einer der Färbung entsprechenden Menge in den Harn übergehen, den zweiten Fall bezeichnet man als Hämoglobinurie, wenn entweder gar keine oder nur spärliche Blutkörperchen vorhanden sind (immerhin in einer Menge, welche der roten Färbung des Harnes nicht entspricht).

Ein Blut oder Blutfarbstoff enthaltender Harn verrät sich schon durch seine Farbe. Im gewöhnlichen Falle besitzt ein solcher Harn die Farbe des Fleischwassers. Wenn auch nur wenig Blut vorhanden ist, verrät sich dieses immer durch die rötliche, etwas ins grüne schimmernde Färbung.

Ein bluthaltiger Harn setzt ein ebenso gefärbtes Sediment ab, indem man unter dem Mikroskop zahlreiche rote Blutkörperchen nachweisen kann.

Bluthaltige Harne geben stets die Eiweißreaktion (§ 74).

### *a)* Nachweis von Blut.

#### α) Probe von Heller.

Einige Kubikzentimeter Harn werden mit Lauge alkalisch gemacht und aufgekocht. Die Phosphate, welche durch Kalilauge gefällt wurden (§ 53), reißen den Blutfarbstoff mit und erscheinen als roter oder rotbrauner, im auffallenden Lichte grünlich schimmernder Niederschlag.

Ein in dieser Weise bereiteter Phosphatniederschlag eines normalen Harnes ist weiß gefärbt.

Eine Verwechslung könnte unterlaufen bei Harnen, welche Chrysophansäure oder Santonin (§ 84) enthalten. Solche Harne erscheinen während der sauren Reaktion orangegelb und werden nach Zusatz von Alkalien rot. Es könnte aber vorkommen, daß die inzwischen aufgetretene alkalische Reaktion des Harnes diese Farbe hervorruft.

Abgesehen davon, daß solche Harne beim Ansäuern ihre rote Farbe verändern, verhält sich auch der Phosphatniederschlag ganz anders.

β) Probe von Almen-Schönbein.

Dieselbe beruht darauf, daß das Blut, ebenfalls wie noch andere Stoffe (Eiter, Milch u. a.), die Eigenschaft besitzt, aus dem ozonisierten Terpentinöl (R. 68) das Ozon freizumachen, welches in statu nascendi gleichzeitig das zugesetzte Guajakharz intensiv blau färbt.

Etwa 1 $cm^3$ frischer Guajaktinktur (R. 23) wird mit demselben Volumen ozonisierten Terpentinöles zu einer Emulsion geschüttelt.

Mit dieser Mischung wird der Harn (noch besser das Harnsediment) in einer Eprouvette vorsichtig überschichtet, indem man die Emulsion längs der Wand der Eprouvette langsam zufließen läßt.

An der Berührungszone des Harnes mit dem Reagens bildet sich alsbalb ein schön blauer (lavendelblauer) Ring.

Obwohl die Reaktion recht empfindlich ist und selbst in Mischungen von einem Teil Blut mit mehreren tausend Teilen Wasser noch eine Blaufärbung hervorruft, ist sie allein des oben erwähnten Umstandes wegen für Blut nicht absolut beweisend.

γ) Häminprobe (Teichmann'sche Häminkristalle).

Diese beruht darauf, daß das Hämoglobin durch starke Essigsäure in Hämatin umgesetzt wird, welches bei Gegenwart von Chlornatrium in salzsaures Hämatin oder Hämin umgewandelt wird.

Wie früher erwähnt, enthält der bluthaltige Harn stets Eiweiß. Dieses bildet bei der Kochprobe ein mehr oder weniger reiches Koagulum, welches die Blutfarbstoffe mitreißt und sich gewöhnlich auf der Oberfläche des Harnes aufsetzt.

Der Harn wird abfiltriert, das Koagulum am Filter mit etwas schwefelsäurehaltigem Alkohol ausgewaschen und das Filtrat auf einem Uhrgläschen bis zur Trockene verdunsten gelassen.

Den Rückstand kratzt man auf einen Objektträger, setzt eine minimale Spur Kochsalz zu, verreibt, legt ein dünnes Haar quer über das Präparat und deckt es mit einem großen Deckgläschen zu.

Darauf läßt man mittels einer Pipette vom Deckglasrande einige Tropfen Eisessig zufließen, bis der zwischen dem Deckgläschen und Objektträger befindliche Raum vollkommen erfüllt ist und erhitzt auf einem kleinen Flämmchen vorsichtig soweit, bis Bläschen aufsteigen.

Nach dem Verdunsten des Eisessigs, welcher Umstand am Wasserbade beschleunigt werden kann, werden unter dem Mikroskop, bei einer etwa 300—800fachen Vergrößerung, außerordentlich charakteristische, kleine rostbraune rhombische Kriställchen oder Nadeln des Hämins sichtbar (Atlas, Tafel VI).

### *b)* Der spektroskopische Nachweis

beruht auf dem Umstande, daß die Blutfarbstoffe (Hämoglobin, Oxyhämoglobin, Methämoglobin u. a.) bestimmte Lichtstrahlen absorbieren, so daß in dem durch ein Prisma zerlegten Lichte (§ 21) verschiedene Absorptionsstreifen sichtbar werden.

#### α) Das Oxyhämoglobin

zeigt zwei Absorptionsstreifen zwischen den Frauenhofer'schen Linien *D* und *E* (Tafel II).

Falls das Oxyhämoglobin durch frisches (farbloses) Schwefelammonium zu Hämoglobin reduziert wird, rücken die zwei genannten Streifen zusammen und bilden etwa in der Mitte der beiden früheren nur einen, aber bedeutend breiteren Streifen (Tafel II).

Durch Oxydieren (Schütteln mit Sauerstoff oder Luft) kommen wieder die zwei für Oxyhämoglobin charakteristischen Streifen zum Vorschein.

#### β) Das Methämoglobin

zeigt einen Absorptionsstreifen im Rot, rechts von der Frauenhofer'schen Linie *C*, außerdem noch andere im Spektrum verteilte Streifen.

#### γ) Hämatoporphyrin.

Harne, welche Hämatoporphyrin enthalten, erscheinen dunkelweinrot gefärbt und geben zum Unterschiede des Hämoglobin-

harnes keine Eiweißreaktion, wohl aber die Heller'sche Blutfarbstoffprobe (§ 75 *a*, *α*).

Solche Harne zeigen sehr charakteristische Absorptionsstreifen. In saurer Lösung einen Streifen vor *D* und einen breiteren zwischen *D* und *E*. In alkalischer Lösung vier über das ganze Spektrum verteilte Streifen (Tafel II).

(Falls direkt der spektroskopische Nachweis unmöglich wäre, müßten die durch Lauge ausgefällten Phosphate am Filterchen mit warmen schwefelsäurehaltigem Alkohol ausgezogen und der Auszug spektroskopisch untersucht werden.)

Zum spektroskopischen Nachweise überhaupt wird der Harn (wenn nötig filtriert) in ein mittelbreites Reagenzglas gefüllt und dicht vor das Spektroskop gehalten, durch welches man wie durch ein Fernrohr gegen das Tageslicht hindurchsieht oder gegen eine Lampe hält.

Sollten die Absorptionsstreifen zu breit und verwischt sein, ist es nötig, den Harn in engere Eprouvetten zu füllen oder zu verdünnen, sollten aber die Absorptionsstreifen, was häufiger der Fall ist, zu zart und undeutlich erscheinen, ist es ratsam, den Harn in breiteren Schichten (am besten in vierkantigen Gläschen) zu untersuchen (§ 21).

## § 76. **Harnfarbstoffe.**

Der normale Harn enthält mehrere Farbstoffe, auf welche seine manchmal sehr verschiedene Färbung zurückzuführen ist.

Als normaler Harnfarbstoff ist vor allem das Urochrom zu nennen, welches die gelbe Färbung des Harnes bedingt.

An der Luft geht das Urochrom allmählich in das rote Uroerythrin über. Dieses bedingt die bekannte ziegelrote Färbung der Uratsedimente. Die normalen Harnfarbstoffe lassen sich durch Bleiacetat (§ 19) zum größten Teile ausfällen. Auch durch Tierkohle (§ 19) werden dieselben mehr oder weniger zurückgehalten.

Die Farbstoffe kommen im Harne entweder gebildet vor oder als Chromogene (Farbstoffbildner), aus denen erst durch Oxydation (Einwirkung von Luft oder oxydierenden Körpern) die Farbstoffe erzeugt werden.

Zu den ersteren gehören die normalen Harnfarbstoffe, weiter die Blut- und Gallenfarbstoffe, zu den Chromogenen solche, welche erst durch Oxydation in braune bis schwarze, rote und blaue Farbstoffe umgesetzt werden.

## § 77. **Blutfarbstoffe.** (§ 75.)

## § 78. **Gallenfarbstoffe.**

In der Galle der meisten Wirbeltiere sind zwei Farbstoffe enthalten, das Bilirubin und Biliverdin. Überwiegt der Gehalt an Bilirubin, so erscheint die Galle braun, bei Vorwalten des Biliverdins ist sie grün gefärbt. Das Biliverdin entsteht aus dem Bilirubin leicht durch Oxydationsmittel.

Das Erscheinen der Gallenfarbstoffe im Harne ist stets als krankhaft zu bezeichnen.

Ein gallenfarbstoffreicher Harn verrät sich schon durch seine intensive (safrangelbe, bierbraune, rotbraune, grünbraune, mitunter sogar grüne) Färbung.

Ebenfalls erscheinen oft die im Sedimente befindlichen Elemente (Epithelialzellen, Zylinder, sogar die Oxalat- oder Tripelphosphatkristalle) gelb gefärbt (Atlas, Tafel VII, X, I—II).

Da in ikterischen Harnen beide Farbstoffe (Bilirubin und Biliverdin) nebeneinander vorkommen, allenfalls aber das Bilirubin nie fehlt, so erscheint ein getrennter Nachweis beider nebeneinander nicht nötig und es genügt, wenn das Bilirubin nachgewiesen wird.

### *a)* **Nachweis von Gallenfarbstoffen.**

#### α) Gmelin-Tiedemann'sche (Oxydations-) Methode.

Die Reaktion beruht auf der Oxydation des Bilirubins zu Biliverdin (grüne Färbung).

Ein Reagenzglas wird mit etwa 5 $cm^3$ konzentrierter, schon etwas gelb gefärbter (siehe unten) Salpetersäure beschickt und vorsichtig mit dem Harne überschichtet, wobei die Vermischung beider Flüssigkeiten zu vermeiden ist. Am besten, wenn man den Harn mittels einer Pipette an der Wand der geneigten Eprouvette zu-

fließen läßt. Wenn Gallenfarbstoffe vorhanden sind, so erscheinen alsbald an der Berührungsstelle der Flüssigkeiten farbige Ringe, zu oberst grün, dann nach unten, mehr oder weniger deutlich, ein blauer, violetter, roter und gelber Ring.

Nur der grüne Ring ist für Gallenfarbstoffe beweisend.

### β) Rosenbach'sche Methode.

Dieselbe beruht ebenfalls auf demselben Prinzipe wie die frühere Methode.

Eine größere Menge, etwa 100 $cm^3$ Harn werden allmählich auf ein kleines Filter gebracht, wodurch die Gallenfarbstoffe reichlich zurückgehalten werden und das Filterchen gelb gefärbt erscheint. Dasselbe wird halb trocknen gelassen, auf einer Glasplatte ausgebreitet und darauf mit gelber Salpetersäure (siehe unten) mittels eines Glasstabes betupft. Es bilden sich Ringe, welche dasselbe Farbenspiel zeigen, wie oben angegeben.

Ebenfalls für diese Probe ist nur der innerste, grün gefärbte Ring beweisend (blaue Färbung kann auch durch Indikan hervorgerufen werden). Nach Medikation mit Antipyrin könnte das bei dieser, sowie bei der früheren Methode entstandene Isonitroantipyrin die Gallenfarbstoffe vortäuschen. Beide Reaktionen gelingen nur dann, wenn die Salpetersäure gelb gefärbt ist, d. i. etwas Untersalpetersäure (Stickstoffperoxyd) enthält. Die Untersalpetersäure bildet sich regelmäßig durch längeres Stehen in der konzentrierten reinen Salpetersäure, welche dem Lichte ausgesetzt ist, rascher durch Erwärmen derselben mit einem Stückchen Holz oder Zucker.

### γ) Jodprobe nach Marechal.

Ein Zusatz von wenigen Tropfen Jodtinktur bewirkt im ikterischen Harne eine smaragdgrüne Färbung. Anstatt der Jodtinktur läßt sich auch Bromwasser anwenden. Besser gelingt diese Probe, wenn 1—2 Tropfen Jodtinktur soweit mit Alkohol verdünnt werden, bis annähernd die Nuance des betreffenden Harnes erreicht wird. Darauf wird in einer Eprouvette der Harn mit der schwachen Jodlösung vorsichtig überschichtet. Der grüne, auf der Berührungszone

auftretende Ring, welcher am besten sichtbar wird, wenn man die Eprouvette gegen das Fenster hält, ist für Gallenfarbstoffe beweisend.

Mitunter kann der Harn Gallenfarbstoffe enthalten, ohne daß er eine der früher erwähnten Reaktionen gibt, da entweder das Farbenspiel durch andere vorhandene Farbstoffe (Urobilin) verdeckt werden kann oder da sich die Gallenfarbstoffe nur spärlich vorfinden. In solchen Fällen empfiehlt sich das Ausschütteln (§ 17) des Bilirubins mit Chloroform nach dem Ansäuern des Harnes oder die Fällung der Harnphosphate mit Erdalkalien, welche das Bilirubin mitreißen. Aus dem Niederschlage wird das Bilirubin gewonnen und kann zur Reaktion benützt werden.

Man schüttelt etwa 50 $cm^3$ Harn mit Chloroform aus, trennt die Chloroformausschüttelung ab und überschichtet dieselbe mit gelber Salpetersäure. Es entsteht auf der Berührungszone ein grüner Ring. Wenn man die aus einem gallenfarbstoffhaltigen Harne in der angegebenen Weise gewonnene Ausschüttelung auf einem Uhrglase verdunsten läßt, so hinterbleiben kleine rotgelbe bis rubinrote Kriställchen von Bilirubin (Atlas, Tafel VI), welche unter dem Mikroskope mit rauchender Salpetersäure schöne Farbenreaktionen geben. Bei der Indikanprobe (§ 70) färbt sich der ikterische Harn olivengrün. Sollte der zu untersuchende Harn eine intensiv orangegelbe Farbe besitzen und keine der angegebenen Reaktionen für Gallenfarbstoffe geben, so ist er mit etwas Kalilauge zu versetzen, die dabei entstandene rötliche oder rote Färbung deutet auf Medikation mit chrysophansäurehaltigen Körpern (§ 84) und verschwindet nach Zusatz von Säuren.

### δ) Huppert'sche Methode.

Der Harn wird mit Kalkmilch oder Chlorbaryumlösung und Natronlauge versetzt. Der gelbgefärbte Niederschlag enthält die Calcium-, respektive Baryumverbindungen der Gallenfarbstoffe. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit einem, wenige Tropfen verdünnter Schwefelsäure enthaltenden Alkohol ausgezogen. Man erhält eine schöne grüne Lösung von Biliverdin.

## § 79. Urobilin.

Das Urobilin ist mit Sicherheit in manchen normalen Harnen nachgewiesen worden. Bei solchen Krankheiten, welche durch Zerfall der roten Blutkörperchen bedingt sind, ist der Gehalt an Bilirubin vermehrt und es wäre also nicht unwahrscheinlich, daß dieser Farbstoff als ein Abkömmling von Hämoglobin zu betrachten ist.

Nach den neuen Untersuchungen wird das Urobilin als Oxydationsprodukt der Gallenfarbstoffe bezeichnet. Urobilinreiche Harne (gewöhnlich Fieberharne) sind dunkel gefärbt, rötlichbraun bis bräunlich. Das Urobilin zeichnet sich durch verschiedene Eigentümlichkeiten aus, vor allem durch das spektroskopische Verhalten, weiters durch den Farbenwechsel nach Zusatz von Alkalien und durch die Fluoreszenz.

### *a)* Nachweis.

Ein urobilinreicher Harn zeigt im Spektrum (Tafel II) einen charakteristischen Absorptionsstreifen in Grün–Blau, zwischen den Frauenhofer'schen Linien *E* und *F*. Sogar manche ursprünglich licht gefärbte Harne, welche anfangs keine Absorptionsstreifen lieferten, zeigen diese nach längerem Stehen des Harnes an der Luft. (Das Urobilin entsteht allmählich aus dem Farbstoffbildner Urobilinogen durch Oxydation.) Es ist empfehlenswert, das Urobilin aus dem Harne zu konzentrieren, um ein deutlicheres Bild zu bekommen, nach der von Salkowski angegebenen Methode folgenderweise: 10 $cm^3$ Harn werden mit etwa 50 $cm^3$ Äther geschüttelt, der Äther abgehoben (§ 17), verdampft und der Rückstand in etwa 1 $cm^3$ Alkohol aufgelöst.

#### α) Fluoreszenzprobe.

Der Harn wird mit einigen Tropfen einer 10%igen Chlorzinklösung versetzt und so lange Ammoniak zugefügt, bis der entstandene Niederschlag unter Umschütteln zur Auflösung gebracht wird. Die Lösung zeigt eine deutliche Fluoreszenz.

## § 80. Melanin.

Es gibt Harne, welche längere Zeit an der Luft stehend, eine dunkle, schwarzbraune bis schwarze Farbe annehmen. Diese Farbe

wird durch die Oxydation des Farbstoffbildners Melanogen in Melanin verursacht. Nicht selten scheidet sich Melanin im Sedimente ab (Atlas, Tafel VI). Die Ausscheidung von Melanin wird als Melanurie bezeichnet.

*a)* **Nachweis.**

Derselbe beruht auf der Umwandlung des Melanogen in Melanin durch Oxydationsmittel. Man säuert den auf Melanin zu prüfenden Harn mit etwas verdünnter Schwefelsäure an und setzt etwas Kaliumchromat oder Eisenchloridlösung zu. Falls Melanin vorhanden war, färbt sich der Harn dunkel und beim Erwärmen desselben ballt sich der Farbstoff zusammen.

## § 81. Andere Farbstoffe.

Aus der Skatoxyl- und Indoxyl-Schwefelsäure bilden sich beim längeren Stehen des Harnes, welcher in alkalische Reaktion übergeht, unter Einwirkung von oxydierenden Säuren, rote und blaue Farbstoffe, und es ist schon früher der Umstand erwähnt worden (§ 70), daß manche Harne eine blaue Färbung zeigen. Diese beruht eben auf der Oxydation des Indoxyls.

Mitunter findet man im faulenden Harne, der reich an Indikan war, ein rotbläulich schillerndes Häutchen, das, mikroskopisch untersucht, aus kleinen nadelförmigen oder schuppenförmigen Kristallen von Indigo besteht (Atlas, Tafel VI).

## § 82. Cholestearin.

Das Cholestearin wurde zuerst in der Galle gefunden, woher auch sein Name. Dasselbe findet sich bei Erkrankungen, wo das Fett in größerer Menge im Harne vorkommt (Chylurie, Lipurie).

Es findet sich mitunter auch als Bestandteil der Harnsedimente vor (Atlas, Tafel IV).

Die Gallensteine, welche mit dem Kot abgehen, bestehen fast ausschließlich aus Cholestearin, zu dem sich mitunter noch etwas kohlensaurer oder phosphorsaurer Kalk gesellt.

## § 83. Der Nachweis von Metallen und Alkaloiden im Harne.

Bei der Bestimmung von Metallen, welche als Medikamente oder als Gifte dem Harne mitgeteilt werden, verfährt man in der Weise, daß das ganze Tagesquantum mit etwa 200 $cm^3$ Salzsäure versetzt und der Harn am Wasserbade erwärmt wird. Allmählich werden dem heißen Harne in kleinen Quantitäten etwa zehn Gramm chlorsaures Kalium (zur Zerstörung der organischen Körper) zugesetzt. Daraufhin wird der Harn eingedampft (§ 1), der Abdampfrückstand mit destilliertem Wasser (etwa 500 $cm^3$) aufgelöst und bis zur Sättigung Schwefelwasserstoff eingeleitet. Der Schwefelwasserstoff-Niederschlag wird nach dem analytischen Wege bearbeitet. (Siehe Ludwig, Medizinische Chemie.)

Die Alkaloide gehen meist unverändert in den Harn über. Aus dem Abdampfrückstand des Harnes können nach dem analytischen Gange (siehe Ludwig, Medizinische Chemie*) auch die Alkaloide gewonnen und nachgewiesen werden.

## § 84. Der Nachweis einiger oft gebrauchter Arzneimittel im Harne.

Einige der vielen, dem Menschenkörper als Arzneimittel zugeführten Substanzen müssen ihrer Wichtigkeit halber behandelt werden, da dieselben nicht selten dem Harne ein abnormales Verhalten verleihen und bei der Untersuchung nach diversen krankhaften Produkten, sowohl bei qualitativen als auch bei quantitativen Bestimmungen, als Fehlerquellen dienen. Mitunter werden sogar solche Untersuchungen dadurch unmöglich gemacht.

Manche dieser Körper, welche als Medikamente verabreicht wurden, werden in unveränderter Form abgeschieden und sind dann im Harne leicht nachweisbar.

Solche Körper werden gerne vom Arzte benützt, um sich die Überzeugung zu verschaffen, daß der Patient von den ihm verordneten Medikamenten wirklich Gebrauch machte.

---

*) Ludwig, Dr. Ernst: Medizinische Chemie. Wien 1895. Verlag von Urban und Schwarzenberg.

Als solche, sehr rasch in den Harn übergehende und auch noch in Spuren leicht nachweisbare Körper, werden von Penzoldt die salicylsauren und jodsauren Salze empfohlen.

**Acetanilid,** siehe Antifebrin.

**Antifebrin** (Acetanilid). Antifebrinharne sind insofern bemerkenswert, als dieselben linksdrehend sind und eine Kupferlösung reduzieren. Sie kommen also bei den Untersuchungen auf Zucker in Betracht, da einerseits bei solchen Harnen durch die polarimetrische Bestimmung (§ 68 *a*) zu geringe, durch die titrimetrische Bestimmung (§ 68 *b*) zu hohe Werte erreicht werden.

In solchen Fällen wird man es nicht unterlassen, die titrimetrische Ermittlung auch in vergohrenem Harne auszuführen und die dabei gewonnenen Resultate in Abrechnung zu bringen (§ 68 *b*, β). Allenfalls wird eine solche Zuckerbestimmung auch durch eine Vergährung kontrolliert.

Nachweis von Antifebrin (Indophenolreaktion). Eine halbe Eprouvette Harn wird mit etwa 2 $cm^3$ konzentrierter Salzsäure versetzt und gekocht.

Zur erkalteten Lösung werden einige Kubikzentimeter etwa 3%iger Karbolsäurelösung, etwas verdünnte Chromsäure und filtrierte Chlorkalklösung zugesetzt.

Es entsteht eine rote Färbung, welche nach dem Übersättigen mit Ammoniak in Blau umschlägt (siehe Phenacetin).

**Antipyrin** (Phenyldimethylpyrazolon). Die Harne nach größerem Antipyringenuß sind durch ihre gelbrote bis blutrote Färbung sowie ihren Dichroismus auffallend (im durchfallenden Lichte rot, im auffallenden grünlich gefärbt) und können somit eine Blutfärbung vortäuschen (§ 75).

Nachweis. Nach Zusatz von etwas Eisenchlorid färben sich die Antipyrinharne dunkelrot (die Färbung verschwindet beim Erwärmen nicht) zum Unterschiede der Diacetsäure (§ 56).

Da das Antipyrin mit Pikrinsäure gefällt wird, ist bei Untersuchungen auf Eiweiß mittels Pikrinsäure Vorsicht geboten (§ 74 *b*, β).

**Arbutin** (Folia uvae ursi). Das Arbutin verursacht eine Linksdrehung bei der polarimetrischen Untersuchung des Harnes und diese

Eigenschaft muß bei der Untersuchung des Zuckerharnes berücksichtigt werden. Arbutinreiche Harne färben sich mit Eisenchlorid blau.

**Aristol,** siehe Jodverbindungen.

**Ammon. bromat.,** siehe Bromsalze.

**Ammon. jodat.,** siehe Jodverbindungen.

**Bromsalze** (Kalium, Natrium und Ammon. bromat. u. a.) sind im Harne, falls nicht gar große Mengen einverleibt wurden, direkt nicht oder kaum nachweisbar, da das freigemachte Brom in Form von organischen Verbindungen gebunden wird.

Nachweis. Man dampft eine größere Menge Harnes (etwa 500 $cm^3$) mit Ätznatron ab, trocknet und verascht. Die Schmelze wird mit Wasser aufgelöst, etwas frisches Chlorwasser zugesetzt und mit Chloroform ausgeschüttelt (§ 17). Eine gelbe bis braune Färbung der Chloroformausschüttelung zeigt das Brom an.

**Cascara Sagrada,** siehe Chrysophansäure.

**Chinin.** Chinin gehört zu den wenigen Alkaloiden, welche mitunter in großer Menge verabreicht und somit auch in größerer Menge ausgeschieden werden. Bei der Untersuchung auf Eiweiß mit Esbach entsteht in Chininharnen ebenfalls eine Trübung oder gar Fällung (§ 74 *b*, β).

**Chloralhydrat.** Nach Genuß von Chloralhydrat erscheint dasselbe im Harne in veränderter Form als Urochloralsäure. Solche Harne sind linksdrehend und reduzieren die Kupferlösung (§ 68 *b*, β).

Die Eigenschaft des Zuckers, Nylander'sche Lösung (R. 45) zu reduzieren, kommt solchen Harnen nicht zu.

**Chrysarobin,** siehe Chrysophansäure.

**Chrysophansäure.** (Chrysarobin, Cascara Sagrada, Rheum, Senna.) Körper, welche Chrysophansäure enthalten, rufen in dem Harne eine intensiv gelbe oder orangerote Farbe hervor und können dadurch die Gallenfarbstoffe (§ 78) vortäuschen.

Chrysophansäurereiche Harne färben sich nach Zusatz von Alkalien (Kalilauge) rötlich bis rot, durch Säuren verschwindet die bewirkte rote Farbe.

Durch Ausschütteln (§ 17) mit Äther geht die Chrysophansäure in denselben über und kann wie früher mit Kalilauge nachgewiesen werden.

Harne, welche Chrysophansäure enthalten, und welche entweder schon alkalisch produziert wurden oder nachträglich alkalisch geworden sind (§ 35), zeigen eine rote, mitunter blutrote Färbung (§ 75). Ebenfalls erscheint der Phosphatniederschlag solcher Harne, wenn sie mit Kalilauge gekocht wurden, rot gefärbt und könnte somit das Vorhandensein von Blutfarbstoffen vortäuschen (§ 75).

**Jodsalze und Jodverbindungen.** (Jodkali, Jodnatrium, Jodammonium, Jodoform, Aristol u. a.)

1. Beim Nachweis von Indikan (§ 70) liefert der Harn eine himbeerrote Chloroformausschüttelung.

2. Etwas Harn wird mit frischem Chlorwasser versetzt und dazu einige Tropfen Stärkekleister zugegeben. Das durch Chlorwasser freigewordene Jod färbt den Stärkekleister dunkelblau.

**Jodoform,** siehe Jodverbindungen.

**Kalium bromat.,** siehe Bromverbindungen.

**Kalium jodat.,** siehe Jodsalze.

**Kampher** (§ 67).

**Karbolsäure,** siehe Phenol.

**Kopaivabalsam** erzeugt im Harne, mit Salzsäure versetzt, eine rote, beim Erhitzen violette Färbung, welche durch Zusatz von etwas Jodtinktur (Oxydationsmittel) noch stärker hervortritt.

Bei der Kochprobe auf Eiweiß entwickelt sich ein Harzgeruch und bildet sich eine Trübung, welche zum Unterschiede von Eiweiß in Alkohol löslich ist (§ 74 *b*, *α*, 3).

**Methylenblau,** siehe Pyoktanin.

**Natrium bromat.,** siehe Bromverbindungen.

**Natrium jodat.,** siehe Jodsalze.

**Natrium salicylic.,** siehe Salicylsäure.

**Phenacetin** gibt im Harne ebenfalls die Indophenolreaktion, siehe Antifebrin. Falls größere Mengen von Phenacetin eingenommen wurden, färbt sich der Harn mit Eisenchlorid (Oxydationsmittel) braunrot bis schwarzgrün.

**Phenol** (Karbolsäure) erscheint im Harne als Phenolschwefelsäure (§ 51), in zuckerhaltigem Harne als Phenolglykuronsäure (§ 67). Solche Harne sind, frisch gelassen, grünlich oder braungrün gefärbt und werden an der Luft noch dunkler (§ 38).

**Pyoktanin- (Methylenblau)** haltige Harne sind intensiv grün bis blau gefärbt (§ 38).

**Quecksilber.** Der Nachweis desselben läßt sich im Harne nach der Ludwig'schen Methode folgend ausführen: Man säuert eine größere Menge, etwa 200 $cm^3$, des Harnes stark mit konzentrierter Salzsäure an, legt ein spiralförmig zusammengerolltes Kupfer- oder Messingdrahtnetz hinein und läßt es einige Stunden stehen. Darauf wird das Netz herausgenommen, vollkommen lufttrocknen gelassen, in ein zur Kapillare ausgezogenes Glasröhrchen hineingetan und vom rückwärtigen Ende angefangen langsam erhitzt (Fig. 45). Das gebildete Amalgam wird dadurch in das Kapillarröhrchen getrieben, wo es meist schon unter der Lupe untersucht, als kleine Kügelchen von metallischem Quecksilber sichtbar wird. Zum weiteren Nachweis wird die Spirale herausgenommen, in das Röhrchen ein Körnchen Jod hineingeworfen und nochmals vorsichtig erhitzt. Durch die Joddämpfe wird das Quecksilber in rotes Quecksilberjodid übergeführt und schon mit freiem Auge kenntlich.

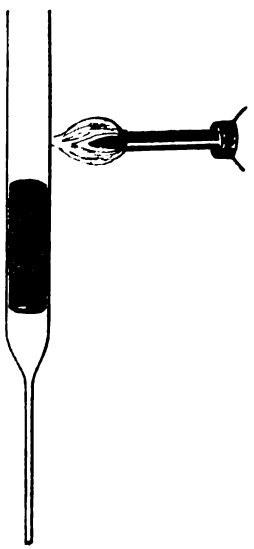


Fig. 45.

**Rheum,** siehe Chrysophansäure.

**Salacetol.** Nach Medikation mit Salacetol kann im Harne Aceton vorkommen.

**Salicylsäure und salicylsaure Salze** (Natrium salicylic., Salipyrin, Salol, Salophen u. a.) gehen teilweise unverändert in den Harn über.

Der Nachweis kann entweder direkt durch Zusatz von Eisenchlorid erbracht werden (violette Färbung) oder er kann erst in einer ätherischen Ausschüttelung des mit etwas Schwefelsäure angesäuerten Harnes nach Verdunsten des Äthers (§ 17) mit Eisenchlorid ausgeführt werden.

**Salipyrin,** siehe Salicylsäure.

**Salol,** siehe Salicylsäure.

**Salophen,** siehe Salicylsäure.

**Santoninharne** färben sich ähnlich wie die chrysophansäurehaltigen (Chrysophansäure) mit Kalilauge rot.

**Senna,** siehe Chrysophansäure.

**Sulfonal.** Nach einer Medikation mit Sulfonal werden obstriechende, rot bis dunkelrot gefärbte Harne (Hämatoporphyrin) produziert (§ 75 *b*, γ).

**Tannin** erscheint im Harne als Digallussäure und wird mit Eisenchlorid grünlich bis schwarzgrün gefärbt. Alkalische digallussäurehaltige Harne färben sich braun bis schwarz.

**Terpentinöl** verrät sich im Harne durch einen eigentümlichen veilchenartigen Geruch (§ 41).

**Thallin** geht zum Teil unverändert in den Harn über. Der Harn erscheint grünlich bis grünlich-schwarz gefärbt und wird nach Zusatz von Ferrichlorid purpurrot. Die Chloroformausschüttelung des roten Harnes (§ 17) färbt sich mit Eisenchlorid grün.

**Thymol** (§ 67).

**Trional** bewirkt wie Sulfonal dunkelrot gefärbte Harne (Hämatoporphyrin, § 75 *b*, γ), welche Farbe nach Zusatz von Säuren ins Violette übergeht.

## § 85. **Harnsedimente.**

Ein normaler frisch gelassener Harn erscheint vollkommen klar. Nach einiger Zeit bildet sich in der Mitte desselben ein Wölkchen (nubecula), welches sich bald zu Boden setzt.

Es besteht aus Schleim (§ 74 *a*), dem einzelne Epithelien der Harnwege und Leukozyten (weiße Blutkörperchen) (Atlas, Tafel VIII) beigemischt sind.

Sehr oft ist es der Fall, daß ursprünglich vollkommen klare Harne beim Auskühlen ein Sediment absetzen. Mitunter werden schon trübe Harne gelassen.

Man darf es nie unterlassen, der chemischen Untersuchung des Harnes eine mikroskopische Untersuchung folgen zu lassen, welche über die Art der Trübung und über die Beschaffenheit des Sedimentes ein klares Bild liefert.

Die Harnsedimente wurden im getrennten Büchlein (Prof. Dr. Fl. Kratschmer und Mr. Em. Senft, Harnsedimente) behandelt und mit Abbildungen erläutert.

Es wird jedermann in diesem Werkchen die für eine mikroskopische Harnuntersuchung nötigen Angaben niedergelegt finden.

## § 86. Harnkonkremente.

Wenn die Abscheidung verschiedener organischer und anorganischer Stoffe schon innerhalb der Harnwege stattfindet (Niere, Harnleiter, Blase, Harnröhre), so kann es zur Bildung von Konkrementen führen.

Diese werden als Harnsand (Harngries, kleine bis stecknadelkopfgroße Konkremente) und als Harnsteine (bis zur Größe eines Taubeneies) unterschieden.

Die Salze besitzen die bekannte Eigenschaft, sich an einem festen Körper abzulagern und denselben zu inkrustieren. Falls eine Ausscheidung der Salze schon innerhalb der Harnwege vor sich geht, wird denselben die beste Gelegenheit geboten, sich an den sich abscheidenden Epithelien u. a. abzusetzen. Ebenfalls können verschiedene in die Blase gelangte Fremdkörper zur Bildung der Harnkonkremente beitragen.

Unter den steinbildenden Substanzen sind die wichtigsten: Oxalsaurer Kalk, Harnsäure und harnsaure Salze, Phosphate, Karbonate, seltener Cystin, Xanthin, Cholestearin und Indigo.

Um sich von der Zusammensetzung eines Konkrementes ein klares Bild zu verschaffen, wird dasselbe, falls es genügend groß ist, mittels einer Laubsäge durchschnitten und auf einer rauhen Glasplatte geglättet.

Die so erzielte Fläche erscheint, besonders wenn sie etwas befeuchtet wurde, entweder homogen oder es ist in der Mitte ein Kern ausgebildet um den deutliche konzentrische Schichten verlaufen, welche wieder nur einem oder mehreren der oben genannten Körper angehören können. So kommen beispielsweise Steine vor, welche aus oxalsaurem Kalk bestehen und in der Mitte Harnsäure führen u. a.

Von den Harnsteinen sollen nur die häufigsten angeführt werden:

Die Oxalatsteine sind meist klein, glatt, weiß gefärbt, mitunter höckerig (Maulbeersteine) und durch Harn oder Blutfarbstoffe braun gefärbt.

Die Uratsteine bestehen aus Harnsäure allein oder aus einem Gemenge von Harnsäure und harnsauren Salzen, sind meist rötlich gefärbt und außerordentlich hart.

Konkremente, welche bloß aus harnsaurem Ammon bestehen (selten), sind klein, weich und gelb gefärbt.

Die Phosphatsteine bestehen meist aus einem Gemenge von phosphorsaurer Ammon-Magnesia und alkalischen Phosphaten. Sie sind weiß gefärbt und blättern sich leicht ab.

Häufig kommen die gemischten Harnsteine vor, welche aus schichtenweise abgelagerter Harnsäure, oxalsaurem Kalk und Phosphaten bestehen.

Die Xanthin- und Cystinsteine sind außerordentlich selten. Die ersteren sind braun gefärbt, werden durch Reiben fettglänzend und bestehen aus amorphen, sich leicht abblätternden Schichten.

Die Cystinsteine sind meist weiß oder lichtgelb gefärbt, von kristallinischem Bruche.

Die ebenfalls seltenen Konkremente aus kohlensaurem Kalk allein bestehend sind weich und kreideähnlich.

Bei der Untersuchung auf ihre Bestandteile werden die kleinen Konkremente am besten in einem Achatmörser zu feinem Pulver verrieben. Bei den großen Konkrementen wird meist das beim Durchsägen abfallende Pulver für die Analyse ausreichend sein.

### Die Analyse wird folgend ausgeführt:

Etwas Pulver wird am Platinblech geglüht.

I. Das Pulver verbrennt vollständig.

1. Das Verbrennen geht mit einer sichtbaren Flamme und unter Entwicklung eines unangenehmen Geruches vor sich.

*a*) Die Flamme ist gelb, Geruch nach verbrannten Federn oder Haaren.

(Die Steine sind löslich in KOH, daraus nach Übersättigen mit Säure fällbar.)

*b*) Die Flamme ist schwach blau umrandet; Geruch nach Schwefel.

Cystin.

(Etwas Pulver wird am Objektträger mit Ammoniak aufgelöst und Verdunsten gelassen. Der Rückstand zeigt regelmäßige sechseckige Tafeln (Atlas, Tafel IV).

2. Das Verbrennen geht ohne sichtbare Flamme und ohne Entwicklung eines unangenehmen Geruches vor sich.

Etwas vom ursprünglichen Pulver wird mit einem Tropfen Salpetersäure bis zur Trockene eingedampft. Es resultiert ein gelber Rückstand.

*a*) Der Rückstand färbt sich mit Ammoniak purpurrot (Murexid).

Harnsäure und harnsaure Salze.

*b*) Der Rückstand färbt sich mit Ammoniak nicht, dagegen mit KOH schön rot.

Xanthin.

Beim Erhitzen entwickeln sich purpurrote Dämpfe. Ein wenig des ursprünglichen Pulvers wird in einer Eprouvette erhitzt. Es erfolgt ein dunkelblaues in Chloroform lösliches Sublimat.

Indigo.

II. Das Pulver verbrennt unvollständig oder gar nicht.

1. Das ursprüngliche Pulver braust nach Zusatz von Salzsäure auf.

Kohlensaurer Kalk.

2. Das ursprüngliche Pulver braust nach Zusatz von Salzsäure nicht auf.

*a*) Das geglühte Pulver braust mit Salzsäure auf.

Oxalsaurer Kalk.

*b*) Das geglühte Pulver braust mit Salzsäure nicht auf.

Erdphosphate.

## § 87. Anleitung zur Untersuchung des Harnes.

In den meisten Fällen wird eine Harnuntersuchung dadurch erleichtert, daß vom Arzte eine spezielle Frage auf die Anwesenheit eines oder mehrerer abnormaler Körper gestellt wird, oder daß eine quantitative Bestimmung gewisser Harnbestandteile gefordert wird.

In diesen Fällen wird eine solche Untersuchung ohne Schwierigkeiten nach den angegebenen Methoden durchgeführt.

Es geschieht jedoch nicht selten, daß Harne ohne einer Direktive zur Untersuchung gelangen. Bei solchen hat man zu ermitteln, ob die Zusammensetzung derselben eine normale ist, ob und welche abnormalen Bestandteile sich darin befinden und in welcher Menge.

Bei jeder Harnuntersuchung soll, wie schon früher (§ 37) erwähnt wurde, wenn nicht das ganze Tagesquantum vorhanden ist, wenigsten ein Teil desselben mit der Angabe der Tagesmenge vórliegen.

Das Abmessen des Harnes wird die erste Arbeit sein, welche man vornehmen wird. Die Tagesmenge wird notiert, um später auf dieselbe die quantitativ zu bestimmenden Körper berechnen zu können.

Darauf wird das spezifische Gewicht des Harnes (§ 44) ermittelt, die Farbe (§ 38), der Grad der Trübung (§ 39), Geruch (§ 41) und die Reaktion (§ 43) geprüft.

Schon bei dieser Untersuchung wird man auf verschiedene Anomalien stoßen, welche der späteren Untersuchung als Anhaltspunkte dienen können.

Darauf wird der Harn in einem größeren Becherglas zum Absetzen gebracht. In vielen Fällen wird sich bald ein reichliches Sediment bilden, manche Harne bleiben auch nach längerem Stehen vollkommen klar.

Man wird auch die Menge und die Beschaffenheit des Sedimentes notieren.

Nun schreitet man zur chemischen Untersuchung in folgender Weise:

1. Man kocht eine Probe des Harnes auf.

*a*) Der ursprünglich trübe Harn klärt sich.

Harnsaure Salze (§ 65).

*b*) Der ursprünglich trübe Harn klärt sich nicht oder ein früher klarer Harn trübt sich.

*aa*) Die Trübung verschwindet nach Zusatz von einigen Tropfen Salpetersäure:

α) unter Aufbrausen — Karbonate,

β) ohne Aufbrausen — Phosphate (§ 53).

*bb*) Die Trübung verschwindet nach Zusatz von Salpetersäure nicht:

Eiweiß (§ 5).

(Der Harn ist zu filtrieren und in einer neuen Probe speziell auf Eiweiß zu prüfen.)

2. Es wird die Worm-Müller'sche Probe auf Zucker (§ 74 *f*) ausgeführt:

*a*) Der Harn bleibt vollkommen klar und die azurblaue Farbe wird höchstens etwas grünlich.

(Es ist nur eine schwache Reduktion merkbar.)

Normales Verhalten.

*b*) Es tritt eine deutliche Reduktion und gelbe bis rote Trübung auf.

*aa*) Man läßt den ursprünglichen Harn vergähren (§ 68 *b*).

Es geht eine Kohlensäure-Entwicklung vor sich.

Zucker (§ 68).

Falls Zucker vorhanden, prüft man den Harn auf Aceton (§ 55) und Acetessigsäure (§ 56).

Es entwickelt sich keine Kohlensäure.

Andere reduzierende Stoffe. Harnsäure (§ 65), Kreatinin (§ 63), gepaarte Glykuronsäuren (§ 67).

*c*) Es tritt eine olivengrüne Färbung auf.

Der Harn ist auf Gallenfarbstoffe (§ 78) zu prüfen.

*d*) Es wird sich die Probe schon beim Zusammenmischen mit dem Reagens lila färben.

Der Harn ist auf Peptone zu untersuchen (§ 74 *d*).

3. Man stellt die Indikanprobe (§ 70) an:

*a*) Der Harn färbt sich nach Zusatz von Salzsäure deutlich rot.

Es ist auf Skatol (§ 71) zu untersuchen.

*b*) Der Harn verändert die Farbe kaum oder er wird schmutzig gefärbt:

*aa*) Die Chloroformausschüttelung ist blau.

Indikan (§ 70).

*bb*) Die Chloroformausschüttelung ist himbeerrot.

Jodide (§ 84).

*cc*) Die Chloroformausschüttelung ist gelb.

Bromsalze (?) oder zuviel Ferrichlorid zugegeben.

*c*) Der Harn wird nach Zusatz von Salzsäure und Ferrichlorid grün bis olivengrün.

Der Harn ist auf Gallenfarbstoffe (§ 78) zu prüfen.

4. Der ursprüngliche Harn wird mit etwas Kalilauge versetzt. Es entsteht in allen Fällen, besonders nach dem Kochen der Probe, ein weißer Niederschlag.

Phosphate.

*a*) Der Harn wird rot, der nach Kochen abgeschiedene Phosphatniederschlag violettrot.

Chrysophansäure (§ 84).

*b*) Der Phosphatniederschlag ist rot oder bräunlich.

Der Harn ist auf Blut (§ 75) und Gallenfarbstoffe (§ 78) zu untersuchen.

5. Dem ursprünglichen Harn wird etwas Eisenchlorid zugesetzt.

Es bildet sich ein schmutziger Niederschlag von phosphorsaurem Eisen; der Harn färbt sich nicht.

*a*) Der Harn wird grünlich bis schwärzlich.
Tannin (§ 84).

*b*) Der Harn wird intensiv blauviolett.
Salicylsäure oder Phenol (§ 84).

*c*) Der Harn wird weinrot, die Farbe verschwindet beim Kochen.
Acetessigsäure (§ 56).

*d*) Der Harn wird weinrot, die Farbe verschwindet beim Kochen nicht.
Antipyrin, Thallin (§ 84).

6. Dem ursprünglichen Harne wird etwas Bleiessig zugesetzt. Es erfolgt ein schmutzig-weißer Niederschlag (§ 19).

Braune Färbung deutet auf Schwefelwasserstoff (§ 52) und Schwefelverbindungen, Cystin (§ 60).

7. Im polarisierten Lichte verhält sich auch ein normaler Harn wie ein optisch-aktiver Körper. Er dreht die Ebene des polarisierten Lichtes sehr schwach nach links. Eine Rechtsdrehung deutet auf Zucker.

8. Man wird es nie versäumen, das Sediment entweder in einem Spitzglas absitzen zu lassen oder zu zentrifugieren und eine genaue mikroskopische Untersuchung folgen zu lassen (Atlas, Seite 7).

Die Zusammenstellung der bei der Analyse gefundenen Daten soll kurz und deutlich sein.

Die Analyse ist für einen Arzt und für keinen Laien bestimmt. Angaben, welche nicht von Wert erscheinen, sind unpassend, die Analyse gewinnt durch diesen Schmuck einen reklameartigen Anstrich, der eines wissenschaftlich gebildeten Mannes unwürdig ist.

Folgende kurze Zusammenfassung des Befundes wird in den meisten Fällen ausreichend sein. In der Rubrik »Anmerkungen« kann alles, was noch von Wichtigkeit erscheint, mitgeteilt werden.

# Harnanalyse

für .....

## Qualitativ:

Spezifisches Gewicht: .....
Aussehen: .....
Reaktion: .....
Sediment: .....
Abnorme Bestandteile: .....
Mikroskopischer Befund: .....
.....
.....
.....

## Quantitative Bestimmung einzelner Bestandteile.

24stündige Harnmenge: .....

| | Prozente | Gesamtmenge der 24stündigen Ausscheidung |
|---|---|---|
| **Normale Harnbestandteile:** | | |
| Harnstoff . . . . . | | |
| Harnsäure . . . . . | | |
| Phosphorsäure { an alkal. Erden gebunden | | |
| Phosphorsäure { an Alkalien gebunden . | | |
| Schwefelsäure { Sulfat- . . . . . | | |
| Schwefelsäure { gepaarte . . . . . | | |
| Chlornatrium . . . . . | | |
| Harnsäure: Harnstoff = 1: | | |
| Chlornatrium: Harnstoff = 1: | | |
| **Abnormale Harnbestandteile:** | | |
| Eiweiß . . . . . | | |
| Harnzucker . . . . . | | |

Anmerkungen: .....
.....
.....
.....

.....am .....19.....

## § 88. Reagentien und Utensilien.

### I. Reagentien.

1. **Äther.**
2. **Alkohol, konzentrierter.**
3. **Alkohol, absoluter.** Ist in gut verschlossener Flasche, worin sich ausgeglühtes Kupfersulfat befindet, aufzubewahren, um das aus der Luft angezogene Wasser zu absorbieren.
4. **Ammoniak, 10%iger** (Ammonia pura liquida der Apotheken).
5. **Ammoniakwasser:** $^2/_3$ destilliertes Wasser, $^1/_3$ einer 10%igen Ammoniaklösung.
6. **Ammoniumacetatlösung** (§ 31*d*).
7. **Ammoniumoxalatlösung.** 1 : 10.
8. **Ammoniumrhodanidlösung,** $^1/_{10}$-normal (§ 31*b*).
9. **Amylalkohol.**
10. **Barytwasser.** Wird durch Auflösen von Barythydrat $Ba(OH)_2 + 8\,H_2O$ im Wasser bereitet.
11. **Benzoylchlorid.**
12. **Bleiessig.** (Offizinelles Plumb. acet. basic. solut.)
13. **Chlorcalciumlösung.** 1 : 10.
14. **Chloroform.**
15. **Cochenilletinktur.** (§ 28*b*.)
16. **Diphenylamin.**
17. **Eisenalaunlösung.** Kaltgesättigte wässerige Lösung von chlorfreiem Ferrisulfat oder Ferriammoniumsulfat. Darf nach Zusatz von Silbernitrat keine Trübung erleiden.
18. **Eisenchlorid.** 1 : 10.
19. **Eisessig.** (Acid. acetic. glaciale.)
20. **Eiweißreagens** nach Esbach: 20 *g* Zitronensäure und 10 *g* Pikrinsäure auf 1 Liter Wasser aufgelöst.
21. **Essigsäure, konzentrierte, reine.**
    » **verdünnte, reine.**
22. **Ferrocyankalium.** 5 : 100, wässerige Lösung.
23. **Guajaktinktur.** Ist aus ausgesuchten, gleichmäßig gefärbten Stückchen Guajakharz im Verhältnisse 1 : 10 mit konzentriertem Alkohol zu bereiten.
24. **Harnstoff,** chemisch rein.
25. **Jodjodkaliumlösung** (Lugol'sche Lösung): 1 *g* Jod, 2 *g* Jodkali + 300 $cm^3$ destilliertes Wasser.
26. **Jodlösung,** $^1/_{10}$-normal (§ 32*a*).
27. **Jodquecksilberkalium.** Quecksilberjodid wird in einer heißen Jodkaliumlösung bis zur Sättigung gelöst und mit mehrfachem Volumen Wasser verdünnt.
28. **Jodtinktur.** 1 : 15 (offizinelle Tinct. Jodi).

29. **Kalilauge.** 1 : 10.
30. **Kalilauge,** $^1/_{10}$-normal (§ 30*a*).
31. **Kaliumhypermanganat,** 1 : 1000 und 3%iges.
32. **Kalkmilch.** Frisch gebrannter Kalk wird durch Besprengen mit Wasser gelöscht und unter Umrühren soviel Wasser zugesetzt bis eine dünnflüssige Lösung resultiert.
33. **Kohlensaures Natrium.** In Substanz.
34. **Kieselguhr,** (Infusorienerde) zum Filtrieren der trüben Harne. Bildet in der Mischung mit Holzschliff die sogenannte Soxhlet'sche Filtriermasse.
35. **Kupfersulfatlösung.** 1 : 100.
36. **Kupfersulfatlösung** (Fehling'sche Lösung) zur Zuckerbestimmung (§ 31*c*).
37. **Lackmustinktur** (§ 28*a*).
38. **Millon'sches Reagens:** 10 *g* Quecksilber werden in 10 *g* konzentrierter Salpetersäure in gelinder Wärme aufgelöst und mit 20 $cm^3$ destilliertem Wasser verdünnt. Der nach einigen Stunden gebildete Niederschlag wird abfiltriert.
39. **Natriumacetat.** In Substanz.
40. **Natriumammoniumsphosphat.** 1 $cm^3$ = 5 *mg* $P_2O_5$ (§ 31*d*).
41. **Natriumphosphat.** 1 : 10, wässerige Lösung.
42. **Natriumthiosulfatlösung,** $^1/_{10}$-normal (§ 32*b*).
43. **Natronlauge für Kjeldahl** = Kohlensäurefreie Natronlauge von spezifischem Gewicht 1·35 (270 *g* NaOH auf 1 Liter Wasser).
44. **Nitroprussidnatrium.** In Substanz.
45. **Nylander'sches Reagens:** 4 *g* Bismutum subnitric., 8 *g* Sal Seignetti, 20 *g* Natrium hydroxyd. sind auf 200 *g* Wasser heiß zu lösen. Das Reagens darf nicht lange aufbewahrt werden.
46. **Orthonitrobenzaldehyd.** In Substanz.
47. **Oxalsäure,** $^1/_{10}$-normal (§ 33*a*).
48. **Phenolpthalein.** In Substanz.
49. **Pikrinsäure.** 1 : 10, wässerige Lösung.
50. **Phenylhydracinum hydrochloric.** In Substanz.
51. **Phosphorwolframsäure.** 1 : 10, wässerige Lösung.
52. **Rohrzucker.**
53. **Salpeter.** (Kaliumnitrat.) In Substanz.
54. **Salpetersäure, rauchende.**
55. **Salpetersäure, konzentrierte, reine** (chlorfrei!).
56. **Salpetersäure, verdünnte, reine** (chlorfrei!).
57. **Salzsäure,** $^1/_{10}$-normal.
58. **Salzsäure, konzentrierte, reine.**
59. **Salzsäure, verdünnte, reine.**
60. **Silbermagnesiamischung zur Harnsäurebestimmung.**
    Wird zur Zeit des Bedarfes bereitet aus:
    30 $cm^3$ $^1/_{10}$-Normal-Silbernitratlösung (§ 31 *a*),

10 $cm^3$ 10%igen Ammoniak (R. 4),
20 $cm^3$ 10%igen Chlorammonium und
20 $cm^3$ 10%igen Chlormagnesium.

Die Mischung wird in der angegebenen Reihenfolge unter Umrühren mit einem Glasstab bereitet.

Falls nicht eine vollständig klare Mischung erfolgen sollte, so wird in kleinen Quantitäten etwas Ammoniak zugesetzt.

61. **Silbernitrat,** $^1/_{10}$-normal (§ 31 *a*).
62. **Schwefelsäure, konzentrierte, reine.**
63. **Schwefelsäure, verdünnte, reine.** 1 : 5.
64. **Schwefelsäure,** $^1/_{10}$-normal (§ 30 *b*).
65. **Schwefelsäuregemisch zur Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl:** 300 $cm^3$ reiner, konzentrierter Schwefelsäure, 200 $cm^3$ rauchender Schwefelsäure und 200 *g* Phosphorsäureanhydrid werden auf 1 Liter mit reiner, konzentrierter Schwefelsäure aufgefüllt.
66. **Stärkekleister.** Wird immer frisch bereitet. Etwa eine Messerpitze Stärke wird mit ungefähr 30 $cm^3$ Wasser geschüttelt und bis zur völligen Aufquellung der Stärke gekocht. Der bereitete Kleister ist nötigenfalls mit Wasser bis zur flüssigen Konsistenz zu verdünnen und zu filtrieren.
67. **Tannin.** In Substanz.
68. **Terpentinöl, ozonisiertes.** Wird bereitet, indem man gewöhnliches Terpentinöl in offener Flasche längere Zeit dem Sonnenlichte aussetzt.
69. **Urannitratlösung.** 1 $cm^3$ = 5 *mg* $P_2O_5$ (§ 31 *d*).
70. **Zinkchlorid** (Zincum chloratum). In Substanz.

## II. Utensilien.

**Meßzylinder** zu 1 Liter.
**Pyknometer.**
**Urometer** samt **Zylinder.**
**Abdampfschalen,** einige zu 50—500 $cm^3$.
**Asbestplatte.**
**Dreifuß** samt **Drahtnetz.**
**Glasstäbe,** einige.
**Wasserbad.**
**Liebig'scher Kühler.**
**Destillierkolben,** einige, von 200 $cm^3$ bis 1 Liter.
**Eprouvetten** samt **Gestell.**
**Kautschukröhrchen** verschiedener Stärke.
**Glasröhrchen** verschiedener Stärke.
**Uhrgläser,** einige.
**Spritzflaschen,** zwei.
**Filter,** quantitative (aschenfreie) zu 7—9 *cm* Durchmesser.
**Glastrichter,** einige.

**Glastrichter** für analytische Arbeiten mit langem Röhrchen.
**Saugflasche.**
**Kautschukstöpsel,** einige.
**Glaswollfilter** nach Ludwig.
**Platinkonus.**
**Filtrierpapier,** schwedisches.
**Wägegläschen,** einige.
**Exsikkator.**
**Trockenschrank.**
**Porzellanglühtiegel,** einige.
**Dreieck** von Ton.
**Analytische Wage.**
**Gebläse.**
**Wasserstrahlpumpe** oder eine andere zweckmäßige Vorrichtung.
**Schütteltrichter** zu 50 und 200 $cm^3$.
**Extraktionsapparat** nach Soxhlet.
**Büretten** nach Gay-Lussac, zwei.
**Meßkolben** zu 1000 $cm^3$, 250 $cm^3$ und 100 $cm^3$, je ein Stück.
**Pipetten** zu 100, 50, 20, 10 und 5 $cm^3$, je ein Stück.
**Asbest.**
**Glaswolle.**
**Glasplatte,** $20 \times 20$ *cm* Durchmesser, mattgeschliffen.
**Glasglocke,** 15 *cm* Durchmesser, 15 *cm* hoch, unten mit einem abgeschliffenen Glasring.
**Bechergläser,** einige, zu 100—500 $cm^3$.
**Spektroskop,** Browning oder Vogel.
**Platindraht.**
**Kobaltglas.**
**Saccharimeter** nach Einhorn oder Fibich.
**Kjeldahl-Kölbchen.**
**Gestelle.**
**Glanzpapier.**
**Haarpinsel.**
**Kupfer-** oder **Messingdrahtnetz.**
**Kochkolben.**
**Platinblech.**

# Literatur.*)


Blumenthal. Pathologie des Harnes am Krankenbette. Wien-Berlin 1903.

Bunge. Lehrbuch der physiologischen Chemie. Leipzig 1889.

Hoppe-Seyler. Handbuch der physiologisch- und pathologisch-chemischen Analyse. Bearbeitet von Thierfelder. Berlin 1903.

Jaksch v. Klinische Diagnostik innerer Krankheiten. Wien 1901.

Laache. Harnanalyse für praktische Ärzte. Leipzig 1885.

Lenhartz. Mikroskopie und Chemie am Krankenbette. Berlin 1895.

Loebisch. Analyse des Harnes. Wien 1893.

Neubauer und Vogel. Anleitung zur qualitativen und quantitativen Analyse des Harnes. Bearbeitet von Huppert. Wiesbaden 1898.

Penzoldt: Ältere und neuere Harnproben. 1884.

Sahli. Lehrbuch der klinischen Untersuchungsmethoden. Wien 1902.

Salkowski. Praktikum der physiologischen und pathologischen Chemie. Berlin 1900.

Salkowski-Leube. Lehre vom Harne. Berlin 1882.

Spaeth. Die chemische und mikrochemische Untersuchung des Harnes. Leipzig 1897.

Schotten. Kurzes Lehrbuch der Analyse des Harnes. Leipzig-Wien 1888.


## Atlanten:


Daiber. Mikroskopie der Harnsedimente. Wiesbaden 1896.

Kratschmer und Senft. Mikroskopische und mikrochemische Untersuchung der Harnsedimente. Wien 1901.

Payer. Atlas der Mikroskopie am Krankenbette. Stuttgart 1891.

Rieder. Atlas der klinischen Mikroskopie des Harnes. Leipzig 1898.


*) An dieser Stelle ist nur ein kleiner Teil der einschlägigen Literatur mitgeteilt, jedoch so gewählt, daß ein jeder, der über die Grenze dieses Werkchens hinausgehen will, die nötige Auskunft findet.

# Sachregister.


A.

Abdampfen des Harnes 13.
Ablesen von Büretten 42.
Abmessen des Harnes 55.
Abnorme Bestandteile 66.
Absaugen 21.
Acetanilid 129.
Acetessigsäure 85.
Aceton 82.
Acetylessigsäure 85.
Acidalbumin 113.
Acidität 60.
Aciditätbestimmung 60.
Albumin 110, 112.
Albumin, Trennung von Globulin 116.
Albuminurie 110.
Albuminometer nach Esbach 115.
Albumosen 17, 110.
Alkaleszenz 61.
Alkalimetrie 43.
Alkaliphosphate 78.
Alkaloide 128.
Alkohol, absoluter 142.
Alkohol neben Aceton, Nachweis von 84.
Almen-Schönbein'sche Probe 120.
Ameisensäure 86.
Ammoniak 66.
Ammoniak, harnsaures 94.
Ammoniak-Nachweis 67.
Ammoniakalische Gährung 60.
Ammoniakwasser 142.
Ammoniakmagnesia, phosphorsaure 79.
Ammoniumacetatlösung 49.
Ammonium bromatum 130.
Ammonium jodatum 130.
Ammoniumkarbonat 54, 60.
Amphotere Reaktion 60.
Analytische Wage 26.
Anorganische Bestandteile des Harnes 65.
Antifebrin 129.
Antipyrin 58, 129.
Anurie 55.
Arbutin 129.
Aristol 130.
Arzneien 128.
Asche des Harnes 64.
Asbestfilter 21.
Ätherschwefelsäure 76.
Aufbewahrungsmittel 55.
Ausschütteln 28.
Auswaschen der Niederschläge 20.
Azidimetrie 43.

B.

Bakteriurie 59.
Barthel'scher Benzinbrenner 13, 24.
Barytwasser 142.
Benzoesäure 86.
Bestandteile, Übersicht derselben 64.
Bilirubin 123.
Biliverdin 123.

Biuretreaktion 114.
Blasensteine 134.
Blut-Nachweis 118.
Blutfarbstoffe 57, 118.
Boedecker'sche Ferrocyankaliumprobe 113.
Bromkalium 130.
Bromverbindungen 130.
Brownings Taschenspektroskop 32.
Büretten 39.
Buttersäure 86.

C.

Calcium 69.
Calciumcarbonat 69.
Calciumphosphat 69.
Calciumoxalat 69.
Calciumsulfat 69.
Camphoglykuronsäure 97.
Cascara Sagrada 130.
Chamäleonlösung 51.
Chinin 130.
Chloralhydrat 130.
Chloride 71.
Chlornatrium 71.
Cholestearin 127.
Cholsäure 109.
Chromogene 122.
Chrysarobin 130.
Chrysophansäure 54, 58, 130.
Chylurie 59, 87, 127.
Cochenilletinktur 43.
Cystin 88.

D.

Destillieren 16.
Destillieren im Wasserdampf 17.
Dextrose 97.
Diabetischer Harn 98.
Diacetsäure 85.
Dichte des Harnes 61.
Duchsichtigkeit des Harnes 58.

E.

Einhorn'scher Vergährungsapparat 104.
Eisenalaunlösung 142.
Eisenchloridreaktion, Gerhardt'sche 85.
Eiter 110.
Eiweiß 110.
Eiweißproben 112.
Eiweißreagens nach Esbach 142.
Eiweißstoffe 34, 110.
Endreaktion 41.
Entfärbung des Harnes 30.
Erdphosphate, Trennung von Alkaliphosphaten 80.
Esbach'sche Probe 115.
Essigsäure 86.
Exsikkatoren 25.
Extraktionsapparat nach Soxhlet 29.

F.

Fällungen 18.
Fällungsanalysen 46.
Farbe des Harnes 56.
Farbstoffe, abnormale 56.
Farbstoffe, normale 56.
Fehling'sche Lösung 47.
Fehling'sche Zuckerprobe 99.
Ferrocyankaliumprobe auf Eiweiß 114.
Feste Bestandteile 64.
Fett 57, 86.
Fettsäuren, flüchtige 18, 86.
Fibich'scher Vergährungs-Apparat 195.
Fibrin 110, 118.
Filtrieren 18.
Fluoreszenzprobe auf Urobilin 126.

G.

Gährung, alkalische 54.
Gährung des Harnes 54.
Gährungsprobe auf Zucker 104.
Galle 57.
Gallenfarbstoffe 57, 123.
Gallensäuren 109.
Gay-Lussac'sche Bürette 40.
Gebläse 24.

Gebundene Schwefelsäure 76.
Gerbsäure 133, 140.
Gerhardt'sche Eisenchloridprobe 85.
Geruch des Harnes 59.
Gesamt-Phosphorsäure 79.
Gesamt-Schwefelsäure 76.
Geschmack des Harnes 59.
Gewichtsanalyse 36.
Gewichtskonstanz 27.
Gewicht, spezifisches 61.
Glaswollfilter nach Ludwig 23, 95.
Globulin 112.
Globulin, Trennung von Albumin 116.
Glühen 24.
Glykocholsäure 109.
Glykokoll 86.
Glykose 97.
Glykosurie 98.
Glykuronsäuren, gepaarte 34, 97.
Gmelin'sche Gallenfarbstoffreaktion 123.
Guajaktinktur 142.

H.

Hämatin 120.
Hämatoporphyrin 57, 121.
Hämaturie 119.
Häminprobe 120.
Hämoglobin 57, 110.
Hämoglobinurie 119.
Halbschattenapparat 34.
Harnfarbstoffe 122.
Harngries 134.
Harnkonkremente 134.
Harnsand 134.
Harnsäure 93.
Harnsaures Ammon 94.
» Kali 94.
» Natrium 94.
Harnsedimente 133.
Harnsteine 134.
» Gang der Untersuchung 135.
Harnstoff 88.
» -Bestimmung 88.
Harnstoff, oxalsaurer 88.
» salpetersaurer 88.
Harnuntersuchung, Gang der 107.
Harnzucker 97.
Harzsäuren 113.
Heller'sche Blutprobe 119.
» Eiweißprobe 113.
Hemialbumosen 117.
Hippursäure 86, 109.
Huppert'sche Reaktion auf Gallenfarbstoffe 125.

I.

Ikterischer Harn 56.
Indigo 57.
Indigosteine 134.
Indikan 57, 108.
Indikatoren 42.
Indol 108.
Indophenolreaktion 129.
Indoxyl 108.
Indoxylschwefelsäure 107.

J.

Jaffe'sche Kreatininprobe 91.
Jodjodkaliumlösung 142.
Jodkalium 131.
Jodlösung, titrierte 50.
Jodometrische Methoden 49.
Jodoform 131.
Jodoformreaktion, Lieben'sche 83.
Jodprobe auf Gallenfarbstoffe 124.
Jodquecksilberkalium 142.
Jodverbindungen 131.

K.

Kalium 75.
Kalk 69.
Kalkmilch 143.
Kalilauge, normale 44.
Kaliumpermanganatlösung, titrierte 51.
Kampher 131.
Karbamid 88.

Karbolharn 56.
Kjeldahl'sche Stickstoffbestimmung 89.
Klären des Harnes 30.
Kochprobe auf Eiweiß 112.
Kochsalz 71.
Kohlensaurer Kalk 136.
Kohlensaures Ammoniak 54, 60.
Konkremente 134.
Konsistenz des Harnes 59.
Kopaivabalsam 59, 131.
Kreatin 91.
Kreatinin 91.
Kreatininchlorzink 91.
Kubeben 59.

L.

Lävulose 107.
Lackmustinktur 42.
Laiose 107.
Legal'sche Acetonprobe 82.
Leucin 88.
Lieben'sche Jodoformreaktion 83.
Liebig'scher Kühler 17.
Linksdrehende Substanzen 107.
» Zuckerarten 107.
Lipurie 59, 87, 127.
Ludwig'sche Harnsäure-Bestimmung 96.
Lugol'sche Jodlösung 142.

M.

Maßanalyse 24.
Maßflüssigkeiten 41.
Magnesia-Bestimmung 69.
» phosphorsaure Ammon- 69.
Marechal'sche Probe 124.
Mariotte'sche Flasche 15.
Melanin 57, 126.
Melanogen 127.
Melanurie 127.
Menge des Harnes 55.
Meßkolben 38.
Meßgefäße 38.
Meßzylinder 38.
Metalle-Nachweis 128.
Methämoglobin 57, 121.
Methylenblau 131.
Milchsäure 87.
Millon'sches Reagens 114, 143.
Mohr'sche Bestimmung der Chloride 72.
Mucin 111.
Murexidprobe 94.

N.

Natrium 75.
Natriumphosphatlösung, gestellte 49.
Natriumthiosulfatlösung 50.
Natronlauge für Kjeldahl 143.
Nitroprussidnatriumprobe 82.
Normallösungen 41.
Nubekula 58.
Nylander'sches Reagens 143.
Nylander'sche Zuckerprobe 100.

O.

Oligurie 55.
Organische Bestandteile des Harnes 65, 82.
Orthonitrobenzaldehydprobe 83.
Oxalsäure 92.
Oxalsäurelösung, normale 51.
Oxalsaurer Kalk 69, 92.
Oxalurie 92.
Oxybuttersäure, β- 86.
Oxydationsmethoden 51.
Oxyhämoglobin 119, 121.
Ozonisiertes Terpentinöl 144.

P.

Pepton-Nachweis 117.
Penzold'sche Acetonprobe 83.
Pettenkofer'sche Reaktion 110.
Phenacetin 131.
Phenol 58, 131.
Phenolpthalein 43.
Phenolschwefelsäure 75.
Phenyldimethylpyrazolon 129.

Phenylhydrazinprobe auf Zucker 100.
Phosphate 78.
Phosphorsäure-Bestimmung 78.
Phosphorsaurer Kalk 69.
Phosphorsaure Ammon-Magnesia 71, 80.
» Magnesia 71.
Pikrinsäure des Reagens für Eiweiß 115.
Pikrinsaures Kreatininkali 91.
Pipetten 39.
Plattner'sche Gallensäurenreaktion 110.
Platingefäße, Behandlung der 25.
Polarisation 33.
Polarisationsapparate 33.
Polyurie 55.
Präformierte Schwefelsäure 75.
Propepton 117.
Purpursaures Ammon 94.
Pyknometer 62.
Pyoktanin 58, 131.

## Q.

Quecksilber-Nachweis 132.

## R.

Reaktion des Harnes 60.
Reduzierende Substanzen 102.
Resorcin 58.
Rheum 132.
Rosenbach'sche Probe 124.
Rhodanammoniumlösung, normale 46.

## S.

Saccharimeter 36.
Salacetol 132.
Salicylate 132.
Salicylsäure 132.
Salipyrin 132.
Salkowski, Nachweis von Pepton 117.
Salol 132.
Salophen 132.
Salpetersäure 81.
Salpetersäureprobe auf Eiweiß 113.
Salpetersaurer Harnstoff 88.
Salpetrige Säure, Bestimmung 81.
Salzsäure 71.
Salzsäure, normale 45.
Santonin 133.
Sättigungsmethoden 43.
Scherer'sche Eiweißbestimmung 114.
Schleim 58.
Schloessing-Neubauer'sche Ammoniak-Bestimmung 67.
Schwefelsäure 75.
» normale 45.
Schwefelsäuregemisch für Kjeldahl 144.
Schwefelsäure, gebundene 76.
» gepaarte 76.
» präformierte 76.
Schwefelwasserstoff 77.
Sedimente 133.
Sedimentum lateritium 94.
Senna 133.
Serumalbumin 110.
Serumglobulin 110.
Silbernitratlösung, normale 46.
Silbermagnesiamischung 143.
Skatol 109.
Skatoxyl 109.
Skatoxylschwefelsäure 109.
Soxhlet'scher Fett-Extraktionsapparat 29, 88.
Soxhlet'sche Filtriermasse 31.
Spektralanalyse 31.
Spektroskop 32.
Spezifisches Gewicht 31, 61.
Stärkekleister 144.
Stickstoff-Bestimmung 89.
Sulfat-Schwefelsäure 75, 77.
Sulfonal 133.

## T.

Tannin 133.
Taschenspektroskop 32.
Taurocholsäure 109.
Teclu-Brenner 13.
Teichmann'sche Häminprobe 120.

Terpentinöl, ozonisiertes 144.
Thallin 58, 133.
Thierkohle 30.
Thiosulfatlösung, titrierte 50.
Thymol 133.
Thymolglykuronsäure 97.
Trockenkasten 23.
Traubenzucker-Nachweis 97.
Trional 133.
Trommer'sche Probe auf Zucker 99.
Tyrosin 88.

## U.

Urannitratlösung, titrierte 48.
Urate 94.
Uratsteine 134.
Urobilin 57, 126.
Urobilin-Nachweis nach Salkowski 126.
Urochloralsäure 97.
Urochrom 122.
Uroerythrin 122.
Uroglaucin 107.
Urometer 63.
Uroxanthin 122.

## V.

Veilchengeruch des Harnes 59.
Veraschen des Harnes 24.
Veränderung des Harnes 54.
Verhütung der Zersetzung des Harnes 55.
Vollhard'sche Bestimmung der Chloride 73.

## W.

Wasserbad 15.
Wägegläschen 27.
Wägungsmethoden für Eiweiß 114.
» für Harnsäure 95.
Weyl'sche Kreatininprobe 91.
Wismuthprobe 100.
Worm-Müller'sche Zuckerprobe 100.
Wurster'sche Ammoniakbestimmung 68.

## X.

Xanthinbasen 96.
Xanthinkörper 96.
Xanthin in Harnsteinen 136.
Xanthoproteinsäurereaktion 114.

## Z.

Zucker 97.
Zuckerharn-Eigenschaften 97.
Zuckerbestimmung, qualitative 99.
» titrimetrische 102.
» polarimetrische 101.
Zucker-Vergährung 104.
Zuckerproben 99.
Zuflußbürette 40.

DRUCK VON LEOP. KARAFIAT & KUCHARZ IN BRÜNN

# Tafel I.

Fig. 1. **Phosphorsaure Ammon-Magnesia.** Stern- und Kreuzformen, gewonnen durch Zusatz von Ammoniak zum frischen Harn. (§ 47.)

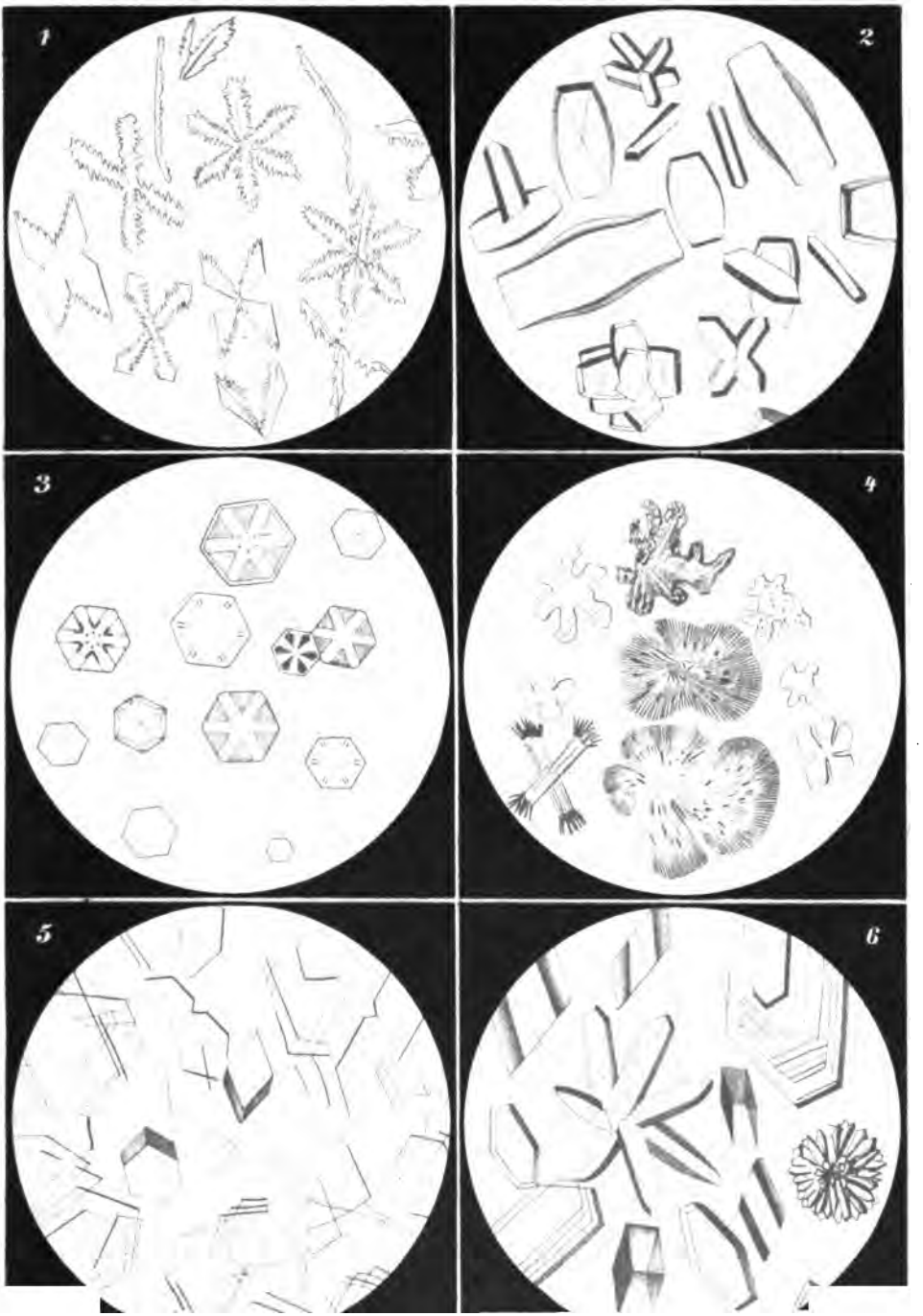
Fig. 2. **Weinsaures Kalium,** gewonnen nach Zusatz von konzentrierter Weinsäurelösung zu einem bis zur Sirupkonsistenz abgedampften Harne. (§ 50.)

Fig. 3. **Jodoform-Kristalle,** gewonnen aus der ätherischen Ausschüttelung bei der Acetonprobe (§ 55) und Umkristallisieren aus Alkohol auf dem Objektträger.

Fig. 4. **Kreatinin-Chlorzink,** gewonnen durch Umkristallisieren desselben (§ 63) aus heißem Wasser am Objektträger.

Fig. 5. **Salpetersaurer Harnstoff,** gewonnen durch Zusatz von Salpetersäure zu einem bis zur Sirupkonsistenz verdampften Harne am Objektträger. (§ 62.)

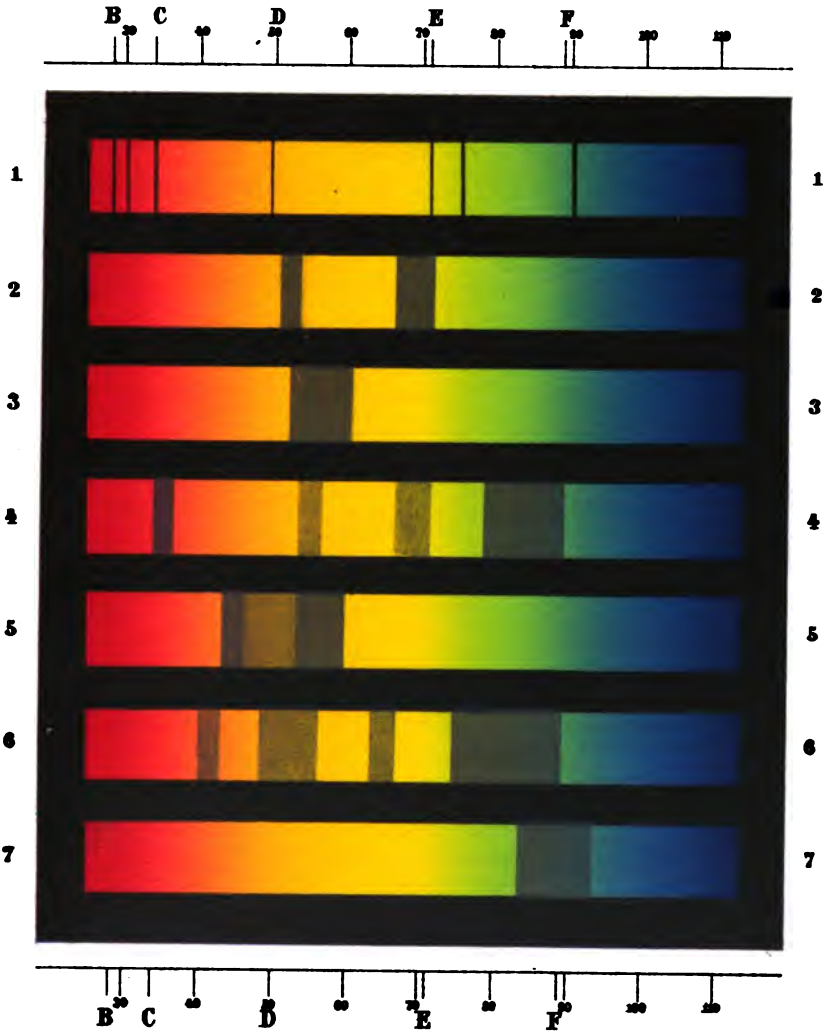
Fig. 6. **Oxalsaurer Harnstoff,** gewonnen durch Zusatz von konzentrierter, wässeriger Oxalsäurelösung zu einem bis zur Sirupkonsistenz eingedampften Harne am Objektträger. (§ 62.)


1
2
3
4
5
6

# Tafel II.

# Spektraltafel.

1. Sonnenspektrum.
2. Oxyhämoglobin.
3. Reduziertes Hämoglobin.
4. Hämatin in saurer Lösung.
5. Hämatoporphyrin in saurer Lösung.
6. Hämatoporphyrin in alkalischer Lösung.
7. Urobilin in saurer Lösung.




Senft del.

Chromolith. u. Druck v. Th. Bannwarth, Wien.

*Verlag von Josef Šafář in Wien.*

Medicinischer Verlag von Josef Šafář in Wien.

# Über Lithiasis der Harnblase

## in Böhmen.

(Aus der k. k. böhm. chirurg. Klinik des Prof. K. Maydl in Prag.)

Von

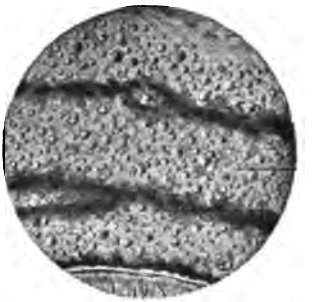
**Prof. Dr. Ottokar Kukula.**

**Mit 50 Abbildungen auf 15 Tafeln in Lichtdruck,**

**1 Kärtchen und 1 Figur im Texte.**

Preis M. 12.— = K 14.40.

(Die hier eingesetzten Fig. sind nur zinkographische Verkleinerungen.)



„....Außerordentlich interessant und wertvoll ist die mikroskopische Physiographie, welche an einer sehr großen Zahl von Dünnschliffen vorgenommen wurde. Die Untersuchungen hierüber sind erschöpfend und namentlich auch mit Rücksicht auf die vortrefflichen Reproduktionen wohl unstreitig als die beste auf diesem Gebiete vorhandene Arbeit zu bezeichnen. Die scharfsinnigen Deduktionen des Verfassers über die Pathogenese, über Fragmentation etc. bieten viel Anregung zu weiterem Studium und klären manche schwebende Frage..... Es ist ein mit großem Fleiße, außerordentlicher Sachkenntnis und Erfahrung an einem großen Materiale durchgeführtes Werk, das volle Beachtung verdient, und dazu beiträgt, einige der noch vielen dunklen Punkte in der Lithiasis der Harnblase zu klären. Jedem, der sich für diese Fragen interessiert, mag die Lektüre bestens empfohlen sein. Dem Inhalte entspricht die gute Ausstattung und namentlich hervorzuheben sind die in hoher Vollkommenheit ausgeführten Lichtdrucke, die vortrefflich die makroskopischen sowie die mikroskopischen Verhältnisse wiedergeben."

(*Zentralblatt für Krankh. d. Harn- u. Sexualorgane.*)

# Die Vergiftungen,

## deren Erkenntnis, Vorbeugung und das gegen sie gerichtete Heilverfahren.

Tabellarisch dargestellt von

**Dr. Josef Lindenmayer,**

k. und k. Regimentsarzt.

3 Tafeln in Großformat mit Text in 16°.

Preis M. 1.70 = K 2.—, kartoniert M. 2.— = K 2.40.

„Die hauptsächlich zum Gebrauche als aufgezogene Wandtafeln bestimmten Tabellen dürfen insbesondere für Stellen, wo erste Hilfe geleistet wird, erwünscht sein Sie führen die Gifte in alphabetischer Folge, daneben die Vergiftungserscheinungen, die Gegenmittel und erläuternden Anmerkungen auf. Die beiden ersten Tafeln enthalten Mineral- und Pflanzen-, die dritte Bakterien- und Thier-Gifte. Der Text enthält zunächst eine Erklärung der Abkürzungen und der Fachausdrücke, sodann folgt als „Einleitung" eine kurze Darstellung der Giftlehre; den Schluss bildet eine Übersicht des Inhalts der Tafeln. — Für den Apotheker, der so oft bei Vergiftungen zunächst um Rat angegangen wird, ist das Werkchen an erster Stelle empfehlenswert." *(Pharmazeutische Zentralhalle.)*

In demselben Verlage erschien:

# Anleitung

zur

# chemisch-technischen Analyse organischer Stoffe.

Von

**F. M. Horn,**

vorm. Assistent für chemische Technologie an der k. k. technischen Hochschule und am k. k. technologischen Gewerbe-Museum in Wien, dz. Vorstand des chemischen Laboratoriums der k. u. k. Pulverfabrik Blumau.

Mit 35 Tabellen und 32 Figuren im Texte.

Herabgesetzter Preis M. 2.50 = K 3.—, elegant gebunden M. 3.— = K 3.60.

„Trotz der vielen Spezial-Handbücher der chemisch-technischen Analyse," unter denen sich die von Böckmann, Bolley, Post mit Recht eines vorzüglichen Rufes erfreuen, erscheint die Horn'sche Anleitung sehr zeitgemäß und ist bestimmt, eine fühlbare Lücke auszufüllen. Jeder, der die Produkte der Technik selbst analysiert, wird beim Durchlesen der Anleitung die Überzeugung gewinnen, daß sich Verfasser nicht mit der bloßen Zusammenstellung der in den Fachwerken und in der chemischen Literatur angeführten Methoden begnügte, sondern daß die Verarbeitung des Stoffes auf Grund eigener Prüfung vieler der vorgeschlagenen Methoden erfolgte, wobei die praktischen Winke, die Verfasser auf Gruud eigener Erfahrungen angibt, das Buch namentlich für die Studierenden zu einer Anleitung im wahren Sinne des Wortes stempeln." (*Pharmazeutische Post.*)

---

# Hilfstafeln

zur

# Prüfung der chemischen Präparate.

Auf Grund der Pharmacopœa austriaca ed. VII

zusammengestellt von

**Dr. L. J. Panics,**

königl. serb. Militär-Apotheker.

Mit Vorwort

von

**Dr. Florian Kratschmer,**

k. u. k. Generalstabsarzt und a. o. Universitäts-Professor.

und

**Dr. Gustav Schacherl,**

Oberinspektor der k. k. allg. Untersuchungsanstalt f. Lebensmittel und Univ.-Dozent.

Preis gebunden M. 1.80 = K 2.—.

„Der Verfasser hat die Prüfungsvorschriften der Pharmakopöe in tabellarischer Form zusammengestellt und dadurch ein handliches, übersichtliches Werkchen geschaffen, das dem im Laboratorium arbeitenden Pharmazeuten sehr zu statten kommt. Die Zusammenstellung ist umso wertvoller, als darin die Mängel unserer Pharmakopöe zum größten Teile umgangen sind, teils durch Richtigstellung einzelner Angaben, teils durch Ergänzungen, indem Vorschriften anderer Pharmakopöen aufgenommen wurden."

(*Zeitschrift des allgem. österr. Apotheker-Vereines.*)

COUNTWAY LIBRARY
HC 2I8K Y

7.N.90.
Praktikum der Harnanalyse ... 1903
Countway Library
BDY8965
3 2044 045 594 983

7.N.90.
Praktikum der Harnanalyse ... 1903
Countway Library BDY8965
3 2044 045 594 983